ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

160. BAND, 6. HEFT

MIT 17 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1932

Printed in Germany

Z. physikal. Chem. (A)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

A. Eucken und *K. Fajans*, Empfehlung bestimmter thermodynamischer Formelzeichen seitens der Deutschen Bunsengesellschaft (im Auftrage mitgeteilt). (Eingegangen am 25. 6. 32.)

A. Polessitsky, Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase. VIII. Die Verteilung von *RaD* (*Pb*) und eines Gemisches von *RaD* und *Ra* zwischen kristallinischem Bariumnitrat, bzw. Chlorid und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 25°$.

Kurt Hild, Die Bildung des Spinells Al_2ZnO_4 durch Reaktion im festen Zustand. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 6. 32.)

R. Fricke und *P. Ackermann*, Zur Existenz des Bleisuboxydes Pb_2O. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen im 6. 7. 32.)

Über Variabilität des elektrokinetischen Potentialsprunges[1]).

Von

G. Ettisch und A. Zwanzig.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 5. 32.)

Bei der Bestimmung des elektrokinetischen Potentialgradienten mit Hilfe der Methode der Strömungspotentiale zeigte sich die Abhängigkeit des ζ vom Druck. Dieser Effekt besteht nicht nur bei elektrolythaltigen Wasser-Alkoholgemischen, sondern auch bei rein wässerigen Elektrolytlösungen. Er wurde bisher nicht gefunden, weil bisher nicht in den erforderlichen niedrigen Druckbereichen gemessen worden ist. Eine kurze Angabe zur Deutung der Erscheinung sowie ein Hinweis auf die notwendigen Folgerungen schliesst sich an.

I.

Die Ermittlung des „elektrokinetischen" (oder ζ-) Potentialsprunges gestattet Rückschlüsse auf die an der betreffenden Phasengrenze herrschenden Zustände unter der Voraussetzung, dass der ζ-Potentialsprung im Rahmen der geltenden Theorien hinreichend definiert ist. Der völligen quantitativen Aufklärung dieser Verhältnisse stellen sich Schwierigkeiten in den Weg, die zu gut bekannt sind, als dass sie hier nochmals aufgezählt zu werden brauchen.

Dennoch erhebt sich von dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse aus die Frage, welches Bild von den Grenzflächenverhältnissen wohl entstünde, sobald einem Elektrolyten auch Substanzen von anderer Verteilungsform zugefügt würden. Eine solche Veränderung in der Zusammensetzung der flüssigen Phase, betrachtet vom Standpunkt einer besonderen Methode, könnte zunächst einmal nur die Folge haben, die hierbei gegebenenfalls auftretenden neuen Ergebnisse darzulegen und im Rahmen des bisher Bekannten zu deuten. Zum anderen könnte sie aber auch dazu führen, aus den Untersuchungsergebnissen einen geänderten allgemeinen Standpunkt abzuleiten, der also zugleich die Verhältnisse bei alleiniger Elektrolytgegenwart weiter aufhellt. Mit Rücksicht darauf wäre

[1]) Siehe auch G. Ettisch und A. Zwanzig, Z. physikal. Ch. (A) 147, 151. 1930.

es von erheblicher Bedeutung zu erfahren, in welchem Masse Moleküle, die an der Phasengrenze Wasser—Luft oberflächenaktiv sind, die Möglichkeit besitzen, hinsichtlich ihrer Adsorbierbarkeit an einer festen Phase in Wettbewerb zu treten mit Gebilden, die freie Ladungen tragen, die also als Ionen vor den Molekülen erheblich bevorzugt erscheinen müssten, wenn nicht gezeigt worden wäre[1]), dass durch gewisse intramolekulare Vorgänge weitreichende Kräfte zwischen Molekülen entstehen, die grundsätzlich weder elektrostatisch noch valenzartig, sondern als allgemeine Attraktionskräfte (Kohäsionskräfte) wirken. Vielleicht spielen ausserdem chemische Vorgänge (Ionenbindung, Absättigung von Valenzen) in der Grenzfläche unter den genannten Bedingungen ebenfalls eine Rolle, die nicht mehr zu vernachlässigen ist gegenüber den physikalischen Prozessen (VAN DER WAALSsche Kräfte, Wirkungen von permanenten oder induzierten Dipolen).

II.

Als Methode, die Aufschluss über den elektrokinetischen Potentialgradient nach Grösse und Richtung geben sollte (d. h. also über die Verhältnisse in der Grenzschicht), wurde die der Strömungspotentiale gewählt, und zwar die an einer einzelnen Kapillare[2]). Dabei ist naturgemäss vorausgesetzt, dass jener Potentialsprung auch genügend definiert ist durch die Theorie, die seine Berechnung ermöglichen soll.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigten sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, mit wässerigen Elektrolytlösungen, denen ein zweites Lösungsmittel von relativ niedriger Dielektrizitätskonstante (DK) zugefügt war. Dieses zweite Lösungsmittel sollte ein Nichtelektrolyt, aber mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sein.

Auf den ersten Blick liegen hier Verhältnisse vor, die in ihrer Kompliziertheit kaum übersehbar erscheinen. Indes kann man bei näherer Betrachtung eine Reihe Vereinfachungen vornehmen. Da wir eine Elektrolytkonzentration wählten, die gross war im Vergleich zur Konzentration der Ionen des Wassers, in diesem Falle $H^{\cdot} + HCO_3'$, kann von dem Einfluss dieser Ionenart abgesehen werden.

---

1) WANG, Physikal. Z. **28**, 663. 1927. EISENSCHITZ und LONDON, Z. Physik **60**, 491. 1930. F. LONDON, Z. Physik **63**, 245. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1930.

2) Die Methode der Elektrosmose wie auch die der Strömungspotentiale durch eine Membran sind mit Fehlerquellen behaftet, die bei der unsrigen fortfallen.

Als Elektrolyt wählten wir Natriumchlorid und als zugesetztes zweites Lösungsmittel aliphatische Alkohole. Aus den Untersuchungen von FREUNDLICH[1]) geht hervor, dass für aliphatische Körper im System fest—flüssig die Regel der steigenden Oberflächenaktivität bei Aufstieg in homologer Reihe genau so gilt wie an der Phasengrenze flüssig—gasförmig. Genau so werden Elektrolyte dort schwächer adsorbiert als oberflächenaktive Nichtelektrolyte. Hier wurde nun der Elektrolyt in konstanter Konzentration gehalten, während man die Alkoholkonzentration steigerte und ausserdem in der homologen Reihe aufstieg. Man wird also weiterhin als Vereinfachung der Verhältnisse in der Doppelschicht die Rolle der Wassermoleküle nicht in allen Fällen als durchaus wesentlich betrachten. Bei den absolut alkoholischen Elektrolytlösungen kann der Einfluss der Wassermoleküle vollkommen vernachlässigt werden. *NaCl* wurde dabei als Elektrolyt gewählt, weil dieses bei der verwendeten Konzentration in beiden Lösungsmitteln als praktisch vollständig dissoziiert angenommen werden kann. Dabei erschien uns 10^{-5} mol. diejenige höchste Konzentration zu sein, die nach den bisherigen Erfahrungen mit Strömungspotentialen noch einen hinreichend gut feststellbaren Messeffekt gibt[2]).

Als feste Phase wählten wir Glas, da man über seine Natur recht umfangreiche Erfahrungen besitzt[3]).

Die Apparatur wurde im wesentlichen so übernommen, wie sie von FREUNDLICH und ETTISCH[2]) benutzt worden ist[4]).

Es erübrigt sich daher, diese hier noch einmal ausführlich zu beschreiben. Allein die Abweichungen bedürfen einer besonderen Erwähnung. Die gesamte Strömungsvorrichtung mit der Kapillare und den Elektrodenrohren wurde in einen Thermostaten von 23° C gebracht. Sein Wasser bedeckte dabei nur den Kolben,

---

[1]) H. FREUNDLICH, Z. physikal. Ch. **57**, 305. 1907. [2]) Siehe hierüber bei FREUNDLICH und ETTISCH, Z. physikal. Ch. **116**, 401. 1925. [3]) Siehe z. B. HUGHES, J. chem. Soc. London **1928**, 491. [4]) Irgendeine weitere Verbesserung der Versuchsanordnung vermögen wir in der Arbeit von LACHS und BYZIK (Physikal. Z. **28**, 556. 1927) nicht festzustellen. Wir finden dort keine einzige diesbezügliche Angabe, die nicht schon in der Arbeit von FREUNDLICH und ETTISCH enthalten wäre. (Auch nicht in bezug auf Reinigungserfolge, die wir für fraglich, weil undefiniert, halten.) Man sucht dagegen unter anderen Dingen in den damaligen Arbeiten von LACHS vergebens die für diese experimentelle Methodik so ausserordentlich wichtigen hydrodynamischen Grenzfestsetzungen, die in jener Arbeit von FREUNDLICH und ETTISCH erstmalig in der elektrokinetischen Versuchsmethodik auftreten.

der die bezüglichen Lösungen enthielt, während die Kapillare mit den Elektrodenrohren sich im allseitig geschlossenen Luftraum befand. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass, wenn das Wasser auch die Kapillare umgab, die schädliche Kapazität des Systems vergrössert wurde. Ferner liess es sich trotz sorgfältigster Dichtung nicht verhindern, dass bisweilen Kurzschlüsse eintraten. Beide Momente führten naturgemäss zu Störungen oder erheblicher Erschwerung der Messungen. Sie verschwanden, sobald man die Kapillare und die Elektrodenrohre in den Luftraum des verschlossenen Thermostaten brachte. Messungen wurden erst vorgenommen, wenn sich Temperaturausgleich zwischen Thermostatenwasser und darüber befindlichem Luftraum eingestellt hatte. Da der Thermostat allseitig geschlossen und ausserdem noch abgedichtet war, konnte man auf diese Weise sehr bequem arbeiten. Diese Vorrichtung stand unter der Kontrolle von einem Thermometer im Luftraum und einem im Wasser, beide innerhalb des Thermostaten.

Die $^1/_{10}$ norm. Kalomelelektroden standen ausserhalb des Thermostaten. Die Elektrodenrohre wurden vor und hinter der Kapillare heberartig und gut abgedichtet aus dem Thermostaten herausgeführt und mit den Kalomelelektroden über $^1/_{10}$ norm. KCl Zwischenlösung verbunden.

Das Durchpressen der Lösungen durch die Kapillaren wurde mittels Stickstoff vorgenommen, der durch mehrere $NaHSO_3$-Lösungen hindurchgeführt war. Die aufgewandten Drucke lagen zwischen 0 und 60 cm Quecksilbersäule. Nur in einigen wenigen Ausnahmefällen gingen wir bis auf 77 cm. Der Druck wurde am geeichten Manometer mittels Lupe auf 0·01 cm genau abgelesen.

Als Messinstrument für die Strömungspotentiale diente anfangs ein Kapillarelektrometer von der ursprünglichen LIPPMANNschen Form mit hängender Kapillare in der üblichen Kompensationsschaltung. Im Bereich niederer Drucke und bestimmter alkoholischer Konzentrationen waren die in den Kapillaren erzeugten Elektrizitätsmengen zu gering, um einen definierten Ausschlag des Quecksilbermeniscus hervorzurufen. Wir mussten deshalb ein rein statisches Instrument verwenden und entschieden uns für das Elektrometer von PERRUCA[1]). Seine Kapazität beträgt (nach Literatur) 5 cm. Bei einem Schneidenabstand von 2·5 mm und ±40 Volt Hilfsspannung zeigte das Instrument eine Empfindlichkeit von 0·4 Millivolt pro Skalenteil. Bei dieser Empfindlichkeit ist ein Kriechen des Fadens noch nicht zu bemerken. Da man bei günstiger Einstellung die Zehntel der Skala noch gut schätzen kann, vermag man ohne besondere Mühe auf die Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-5}$ Volt zu

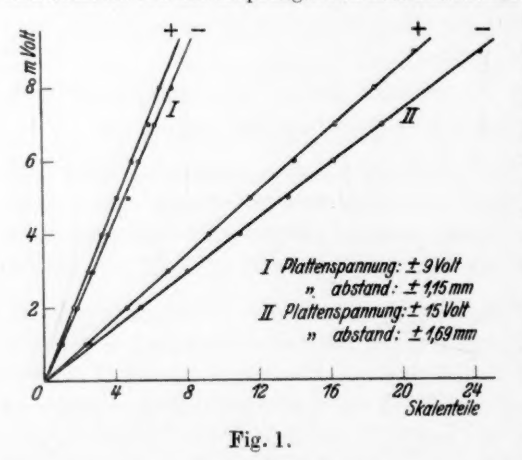


Fig. 1.

1) PERRUCA und LEISS, Z. Instr. **47**, 524. 1927. Z. Physik **49**, 604. 1928.

gelangen. Die Einstellung geschieht augenblicklich und aperiodisch. Nimmt man einen geringeren Plattenabstand, so kann man dieselbe Voltempfindlichkeit auch mit niederer Feldspannung erreichen. Zuerst wurde mit einer Feldspannung von ± 15 Volt und einem Abstand von 1·69 mm gearbeitet (siehe Fig. 1), wobei ebenfalls eine Empfindlichkeit von 0·4 Millivolt pro Skalenteil erreicht wurde. Hierbei zeigte sich indessen der Übelstand, dass der Faden dann sehr oft gegen eine der Schneiden stiess[1]). Die Ausschläge erfolgen im kleinen Bereich linear zur angelegten Spannung. Fig. 1 lässt deutlich den linearen Verlauf der Ausschläge erkennen. Ferner geht auch daraus der Grad der Symmetrie der Ausschläge hervor. Es bedeuten nämlich die den jeweiligen Kurven zugeordneten Vorzeichen die Richtung der Ausschläge. Bei steigendem Schneidenabstand und steigendem Hilfsfeld steigt die Voltempfindlichkeit; die Symmetrie der Ausschläge dagegen nimmt ab. Für die vorliegende Voltempfindlichkeit beträgt bei Annahme konstanter Kapazität (siehe oben) demnach die Ladungsempfindlichkeit des Instruments etwa 10^4 elektrostat. Einh.[2]). In Fig. 2 ist das Schaltschema des Instruments wiedergegeben. E ist das Elektrometer, B die Batterie für die Feldspannung. Die zu messende Spannung wurde an den Faden F gelegt, die Feldspannung an die Schneiden $P_1 P_2$. S ist ein Schalter, der im Ruhezustand geschlossen ist und dabei den Faden erdet. Durch den Schalter U kann entweder das Normalelement N oder die zu messende Spannung X in den Messkreis geschaltet werden. Um zu verhindern, dass beim Einschalten des Normalelements dieses durch den Schalter S kurz geschlossen würde, ist ein Widerstand R_1 von 100000 Ohm vorgelegt. Der Widerstand R_2 von 1 Megohm schützt den **Faden** gegen Überlastung. Infolge der geringen Kapazität des Instruments ist eine elektrostatische Abschirmung von der Art, wie sie ein Quadrant- oder Binantelektrometer erfordert, hier nicht notwendig. Für den Fall, wo auch im Vergleich zu dieser geringen Kapazität die gelieferten Elektrizitätsmengen gering werden, und dann Störungen durch Luftladungen usw. auftreten, genügt schon eine Erdung der Zuleitung. Man legt dann um den Zuleitungsdraht einen zweiten feinen Draht spiralförmig und erdet diesen. Selbstverständlich wurde auch das Gehäuse geerdet.

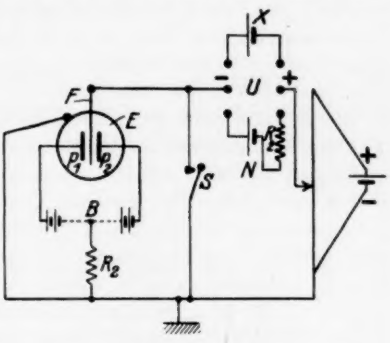


Fig. 2.

Als Kapillarenmaterial ist bei allen Messungen Thüringer Glas verwendet worden. Um alle Kapillaren, die übrigens sämtlich aus dem gleichen Glasfluss

[1]) Durch einen geringfügigen konstruktiven Zusatz liesse sich übrigens dieser Übelstand vermeiden. Es hat das Instrument noch einige andere Unannehmlichkeiten, die leicht zu beseitigen wären. [2]) Zum Vergleich mit der Empfindlichkeit anderer gebräuchlicher Elektrometer siehe den Artikel von G. Ettisch, Elektrometrie, in Bd. II Methodik der wissenschaftlichen Biologie, herausgegeben von T. Peterfi (Julius Springer).

stammten, auf den gleichen Anfangszustand zu bringen, wurde durch jede Kapillare zuerst heisse konzentrierte Salzsäure, dann heisses destilliertes Wasser gesaugt. Trotzdem auf diese Weise alle Kapillaren in der gleichen Weise vorbehandelt waren, zeigten sie doch nicht alle bei übereinstimmenden Drucken das gleiche Strömungspotential bei Verwendung der wässerigen 10^{-5} $NaCl$-Eichlösung. Es traten unter anderem hierbei Werte auf, die zwischen 40 und 70 Millivolt schwankten, selbst wenn in strengster Weise auf übereinstimmende Vorbehandlung sowie Übereinstimmung aller anderen Bedingungen geachtet wurde. In allen diesen Fällen war auch dasselbe destillierte Wasser zur Herstellung der Lösung benutzt. Seine spezifische Leitfähigkeit wurde jedesmal gemessen. Dabei ergaben sich Abweichungen, die höchstens 0·1 % betrugen. Die Ursache so unterschiedlicher Werte der Strömungspotentiale kann nicht in verschiedener Beschaffenheit der Lösungen oder der Versuchs- oder der Messbedingungen gesucht werden. Der Grund für die mangelhaften Übereinstimmungen, die nicht nur wir bemerkten, sondern über die auch andere Autoren Angaben machen, ist höchst wahrscheinlich in der Beschaffenheit der Oberfläche der Glaskapillaren zu suchen bzw. in der Natur des Glases. Ehe wir unser Verhalten gegenüber derartigen Feststellungen näher darlegen, sei nur noch bemerkt, dass sich durch keine Art von Vorbehandlung Kapillaren, die so stark voneinander abweichende Werte für die Strömungspotentiale ergaben, dazu bringen liessen, doch noch übereinstimmende Zahlen zu liefern. Ein gewisses Mass von Annäherung konnte erreicht werden, jedoch nicht ein solches, das E-Werte innerhalb der sonstigen Fehlergrenze ergab[1]). Rein praktisch ist im Grunde den Ausführungen, die Freundlich und Ettisch seinerzeit hierüber gemacht haben, nichts hinzuzufügen. Man ist seitdem experimentell nicht weitergekommen, trotz grossem Aufwand an Zeit und Mühe. Es ist daher die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, dass hier nicht eine technische, sondern eine grundsätzliche Schwierigkeit gelegen ist.

Wir wählten unter diesen Umständen für unsere Messungen stets solche Kapillaren aus, die Abweichungen von nicht mehr als 6 bis 7 % in den Strömungspotentialen ergaben, wenn unter vollkommen übereinstimmenden Bedingungen gemessen wurde.

Als elektrolythaltige Ausgangslösung (Nullösung) diente eine wässerige 10^{-5} mol. $NaCl$-Lösung. In dieser wurde das Wasser allmählich durch Alkohol ersetzt, so dass schliesslich eine reine alkoholische 10^{-5} mol. $NaCl$-Lösung erhalten wurde. Zur Untersuchung gelangten: Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und Isopropylalkohol.

Für jede neue Konzentration des gleichen Alkohols wurde eine neue Kapillare in Benutzung genommen, die der mitgeteilten Bedingung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit genügen musste. Für die verschiedenen Drucke derselben Alkoholkonzentration jedoch wurde die gleiche Kapillare beibehalten. Für die Messung

---

[1]) Der Frage dieser Reproduzierbarkeit sowie der „Regeneration“ vermögen wir keine besondere Bedeutung zuzuschreiben. Experimentell kann sowohl die eine wie auch die andere umgangen werden. Theoretisch sind beide gegenwärtig noch undurchsichtig.

wurde der Kolben und die Kapillare mit der Lösung gefüllt und etwa 50 Minuten sich selbst überlassen. Dann wurde bei steigendem Druck untersucht. Niemals gingen wir, aus gleich noch zu erörternden Gründen, in einer Messreihe von einem höheren Druck zu einem niedrigeren herunter.

Wurde dagegen derselbe Druck zweimal hergestellt, aber derart, dass zwischen beiden Einstellungen ein höherer Druck geherrscht hatte, so zeigte der zweite Wert für das Strömungspotential einen Unterschied gegen den ersten. Das Potential war beim zweiten Male höher, und zwar in allen Fällen, wo der Lösung Alkohol zugesetzt worden war. Wurde nur die wässerige Lösung gemessen, so waren die Potentiale etwas kleiner. Sie näherten sich wieder den ursprünglichen Werten, wenn die betreffende Flüssigkeit etwa $^1/_2$ Stunde zwischen den einzelnen Messungen in der Kapillare ruhig gestanden hatte. Die gemessenen Abweichungen lagen dann innerhalb der Fehlergrenze. Es handelt sich hierbei also um einen anderen Fall der Reproduzierbarkeit.

III.

Die Berechnung des uns interessierenden Potentialsprunges wird notgedrungen nach der HELMHOLTZschen Formel (1) vorgenommen, obwohl bereits GOUY[1]) und zuletzt MÜLLER[2]) darlegten, dass sie in den meisten Fällen nicht zutreffen kann:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\varkappa}{D} \cdot \frac{E}{p} = K_0 \cdot \frac{E}{P}. \tag{1}$$

Die Ausdrücke, die jene Autoren an ihre Stelle setzen, sind aber gegenwärtig nicht auswertbar. Im übrigen konnte (1) zur vergleichenden Bestimmung von ζ immer noch brauchbar erscheinen, solange die Voraussetzung hinsichtlich des Charakters von ζ als unabhängiger Variablen nicht anzuzweifeln war. Die Werte der Formel (1) für die innere Reibung η, für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ und für die DK D der bezüglichen Lösungen sind durch Messungen von uns bestimmt. E ist das gemessene Strömungspotential, p der Druck.

Zur Anwendungsmöglichkeit der obigen Formel (1) sowie über die darin vorkommenden Grössen ist an dieser Stelle folgendes zu bemerken: Zur Ableitung des Ausdrucks (1) sind von HELMHOLTZ zwei Gruppen von Voraussetzungen gemacht worden: 1. hydrodynamische und 2. solche hinsichtlich der Zustände und Vorgänge an der Phasengrenze fest—flüssig. Er setzt die langsame (oder laminare) Strömung (Schichtenströmung) voraus. Es muss daher besonders darauf geachtet werden, dass der Grenzwert der Strömungsgeschwindigkeit bzw. des Druckes für den laminaren Strömungsbereich nicht überschritten wird.

[1]) GOUY, Ann. Physique **7**, 129. 1917. [2]) MÜLLER, Kollch. Beih. **26**, 274. 1928.

Das REYNOLDSsche Gesetz gibt die Möglichkeit, diejenige Grenzgeschwindigkeit zu bestimmen, bei der die laminare Strömung einer bestimmten Lösung in einer Kapillare von vorgegebenem Radius in die turbulente Form übergeht. Nach diesem Gesetz muss $c_K = R_K \frac{\eta}{r \cdot \varrho}$ sein, wobei für R_K der Wert 1160[1]) eingesetzt wurde, r ist der Radius der Kapillare, ϱ die Dichte der Lösung. Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit wurde für die wässerige Lösung ausgeführt, da für sie auf Grund des REYNOLDSschen Gesetzes ungünstigere Bedingungen bestehen als für irgendeine alkoholische. Für diese steigt nämlich die innere Reibung. (Die geringe Unterschreitung des Wertes für die innere Reibung bei reinem Methylalkohol [siehe Fig. 5] fällt quantitativ nicht ins Gewicht.) Ausserdem nimmt die Dichte mit steigender Alkoholkonzentration ab. Es dürfen also für solche alkoholischen Lösungen die Strömungsgeschwindigkeiten erheblich grösser sein als für rein wässerige. Die Kapillarenlänge betrug 8 cm, der Radius 0·038 bis 0·04 cm. Für die kritische Geschwindigkeit ergab sich also:

$$c_K = R_K \frac{\eta}{r\varrho} = 543 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}. \tag{2}$$

Es wurde nun die bei einem Druck von 60 cm sich einstellende Strömungsgeschwindigkeit bestimmt. Die Geschwindigkeit ist $c = \frac{V}{q \cdot t}$, wobei das Volumen $V = 200 \text{ cm}^3$, der Querschnitt $q = 0{\cdot}02^2\pi \cdot \text{cm}^2$, die Durchflusszeit $t = 570$ Sekunden beträgt. Die bei einem Druck von 60 cm Quecksilbersäule erzielte Geschwindigkeit wird also $c = 278{\cdot}6$ $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$. In weitem Abstand von der kritischen Geschwindigkeitsgrenze wurde somit gemessen. Der Druck von 60 cm *Hg* galt ja für alle Lösungen als obere Grenze. Damit ist also eine mehrfache Sicherung dafür gegeben, dass man dem Turbulenzgebiet, auch selbst dem Übergangsgebiet, in dem die Strömung instabil wird, fern genug geblieben war. Der für uns wichtigste Teil der Messungen liegt aber keineswegs bei den hohen Drucken, sondern bei kleinen, also bei sehr geringen Geschwindigkeiten. Diese aber ergeben sich als von niederer Grössenordnung gegenüber den kritischen Geschwindigkeiten. Im übrigen pflegt ja unter gewöhnlichen Umständen der Übergang vom laminaren in den turbulenten Bereich durch eine sehr merkliche Richtungsänderung in der $\eta(c)$-Kurve kenntlich zu werden (c steht hier für die Geschwindigkeit).

---

1) Nach SCHILLER, Physikal. Z. **26**, 566. 1925. Siehe auch LORENZ, Technische Hydrodynamik, S. 69.

Für die Verhältnisse in der Phasengrenze machte Helmholtz Annahmen, die für den allgemeinen Fall schon lange als nicht ausreichend erkannt sind[1]).

Die Sternsche Theorie[2]) liefert als Differentialgleichung der Doppelschicht:

$$\frac{d}{4\pi\delta}(\psi_0 - \zeta) = FZ\left(\frac{1}{1+\frac{1}{c}\cdot e^{\frac{\Phi_- - F}{RT}\zeta}} - \frac{1}{1+\frac{1}{c}e^{\frac{\Phi_+ - F}{RT}\zeta}}\right)$$

$$+\sqrt{\frac{DRTc}{36\pi}}\left(e^{\frac{F}{2RT}\zeta} - e^{\frac{F}{2RT}\zeta}\right).$$

Diese Gleichung stellt die Ladungsverteilung in der Phasengrenze dar. Sie lässt erkennen, welcher Grössen es bedarf, um die hier herrschenden Verhältnisse festzulegen. d ist die DK der Ionen. δ ist die Entfernung der ersten Schicht von der zweiten, ψ_0 ist das Potential der ersten Flüssigkeitsschicht gegenüber denjenigen Teilen der Flüssigkeit, wo Gleichverteilung der Ionen herrscht. F ist das elektrochemische Äquivalent, Z ist die maximale Anzahl der adsorbierten Ladungen. Z ist unbekannt und auch unzugänglich, d ist unzugänglich, desgleichen die Werte Φ_+ und Φ_-, die Adsorptionspotentiale, die hier als Konstanten auftreten. Es ergibt sich also, dass die Sternsche Theorie zu Ausdrücken führt, die nicht auswertbar sind. Ausserdem lässt Stern die hydrodynamische Seite der Angelegenheit unverändert bzw. er äussert sich zu ihr gar nicht. Man ist also gezwungen, auf die Helmholtzsche Formel zurückzugreifen. Dabei muss aber im Auge behalten werden, dass nur bei relativ hohen Konzentrationen, etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mol., die angenommene Verteilung an der Phasengrenze mit der tatsächlich vorhandenen übereinstimmt[3]), dass aber selbst dann der quantitative Ausdruck der Helmholtzschen Theorie nicht voll gültig ist. Unterhalb dieser Konzentrationen aber wird sie aus diesen Gründen um so weniger zutreffende Werte liefern, zu je geringeren Konzentrationen man gelangt. Man hat leider nicht einmal ein Schätzungsmass für die Grösse der Abweichung bei sinkender Konzentration. Immerhin müssen bei Konzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-6} mol. Lösung die Abweichungen einen erheblichen Prozentsatz ausmachen. Experimentell wird sich das so darstellen, dass man das

---

1) Siehe hierzu G. Ettisch, Abschnitt „Elektrokinetik" in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XIII. 2) O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.
3) Siehe hierzu den Artikel von G. Ettisch, „Elektrokinetik" in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XIII.

Strömungspotential wohl richtig misst, und auch die anderen Grössen, die die HELMHOLTZsche Formel verlangt, richtig bestimmt, durch Verwendung des HELMHOLTZschen Ausdrucks aber für das ζ einen Wert ausrechnet, der vom realen Wert zum mindesten in demselben Masse abweichen wird, wie die tatsächliche Verteilung von der von HELMHOLTZ angenommenen. Auf andere Möglichkeiten von Diskrepanzen weist noch das Ergebnis dieser Arbeit hin. Wie wenig zureichend die HELMHOLTZsche Theorie ist, ersieht man deutlich daraus, dass sie — das braucht wohl kaum im einzelnen dargelegt zu werden — bei Elektrolytzusatz zu destilliertem Wasser einen Potentialabfall fordert, während einwandfrei bei geringem Elektrolytzusatz ein Anstieg nachgewiesen ist. Erst die Theorie von O. STERN gab einen Ausdruck, der, für c quadratisch, das Maximum erklärt und auch zugleich diesen Extremwert für sehr kleine Konzentrationen verlangt. Es hat also keinen Sinn, den ζ-Werten vorab in niederem Konzentrationsbereich eine absolute Bedeutung zuzuschreiben. Es wäre höchstens zulässig, in diesem Konzentrationsbereich unter vergleichbaren Bedingungen gemessene, verschiedene Lösungen miteinander zu vergleichen (siehe oben). Würde man also etwa die Leitfähigkeit einer 10^{-7} oder 10^{-6} mol. Lösung auch noch weiter als auf $1^0/_{00}$ genau bestimmen, so würde darum doch der ζ-Wert nicht an absoluter Richtigkeit gewinnen. Auch die Angabe der $\frac{E}{P}$-Werte bedeutete keine Überwindung der grundsätzlichen Schwierigkeiten.

Aus allen diesen Gründen geht hervor, dass die Kritik wie auch die sich anschliessende Diskussion von KRUYT und VAN DER WILLIGEN [1]) nicht angebracht ist. Diese Autoren bezweifelten die Realität des starken Anstiegs der $\zeta(c)$-Funktion in den Messungen von FREUNDLICH und ETTISCH [2]). Sie hatten dabei aber offenbar die Leistungsfähigkeit der HELMHOLTZschen Theorie überschätzt, deren quantitativen Ausdruck sie benutzten.

Was die einzelnen Grössen der HELMHOLTZschen Formel anbelangt, so ist dabei noch auf folgendes hinzuweisen. Für die Zähigkeit nimmt man dabei diejenige Grösse, die für die Lösung als solche Gültigkeit hätte, d. h. man lässt unbeachtet, dass an der Phasengrenze besondere Verhältnisse herrschen [3]).

---

1) KRUYT und VAN DER WILLIGEN, Koll. Z. **45**, 307. 1928. 2) FREUNDLICH und ETTISCH, loc. cit. 3) Darauf bezieht sich auch die Bemerkung in G. ETTISCHS Artikel „Elektrokinetik" in GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik, Bd. XIII, S. 361.

Hinsichtlich der DK sei bemerkt, dass man bei der wässerigen Elektrolytlösung gezwungen ist, die DK von destilliertem Wasser einzusetzen, da man über diejenige der 10^{-5} mol. *NaCl*-Lösung nicht unterrichtet ist. Für die alkoholischen Lösungen wurden die DK zwar durch Messung bestimmt, aber aus der Sternschen Formel geht hervor, dass man vor allem die der Doppelschicht kennen sollte. Die der Lösung, die im Ausdruck für die räumliche Ladungsdichte auftritt, ist von geringerer Bedeutung, da dieses Glied bei merklicher Konzentration bereits wegfallen kann. Auch für die Elektrolytlösung, ja selbst bei destilliertem Wasser, sollte man die DK jener Schicht kennen. Zu allen den früher genannten Unsicherheiten gesellen sich also auch noch diese.

Die zur Messung gelangenden Alkohole wurden vor dem Versuch einer dreifachen Destillation unterworfen. Die Destillate wurden auf ihre Leitfähigkeiten geprüft. Zweites und drittes Destillat ergaben meist schon eine gute Übereinstimmung. Für die Herstellung der Lösungen kam das destillierte Wasser des Instituts zur Verwendung. Es hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $8{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1}. Nur Abweichungen bis zu 0·1% wurden zugelassen.

Das benutzte *NaCl* war aus Wasser zweimal umkristallisiert.

Die verschiedenen Alkoholkonzentrationen wurden in der Weise hergestellt, dass man zunächst eine 10^{-1} mol. wässerige *NaCl*-Lösung bereitete, aus der durch weitere Verdünnung eine 10^{-5} mol. gewonnen wurde. Auf dieselbe Art wurde eine 10^{-5} mol. rein alkoholische *NaCl*-Lösung hergestellt. Aus diesen beiden Ausgangslösungen wurden durch Vermischen die verschiedenen Alkoholkonzentrationen erhalten. Die hierbei auftretende Volumenkontraktion hat zur Folge, dass man eine etwas konzentriertere *NaCl*-Lösung erhält. Dieser Fehler erreicht bei einer 45%igen Alkohollösung den Maximalwert, nämlich den von etwa 3%; er wurde nicht berücksichtigt.

Die Messung der Leitfähigkeit der Lösungen geschah mit einer modifizierten Anordnung nach Ulich[1]). Alle Messungen wurden bei Frequenzen von 500 bis 1000′ ausgeführt. Hierbei war es möglich, das Minimum auf etwa $^{1}/_{10}$ mm des Messdrahtes scharf einzugrenzen. In der Fig. 3 ist das Schaltschema, in Fig. 4 (S. 396) sind die Messungsergebnisse graphisch wiedergegeben.

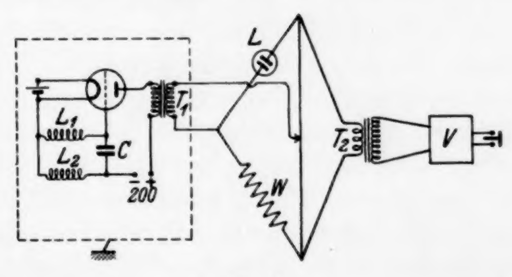


Fig. 3.

Zur Bestimmung der Zähigkeit wurde das Viscosimeter nach Ostwald bei 23° C benutzt. (Die Ergebnisse siehe Fig. 5, S. 396.)

[1]) W. Ulich, Z. physikal. Ch. 115, 177, 377. 1925.

Bestimmungen der Viscosität von Wasser-Alkoholgemischen sind bereits von TRAUBE[1]) ausgeführt worden. Die Ergebnisse unserer Messungen stimmen hinreichend mit jenen überein.

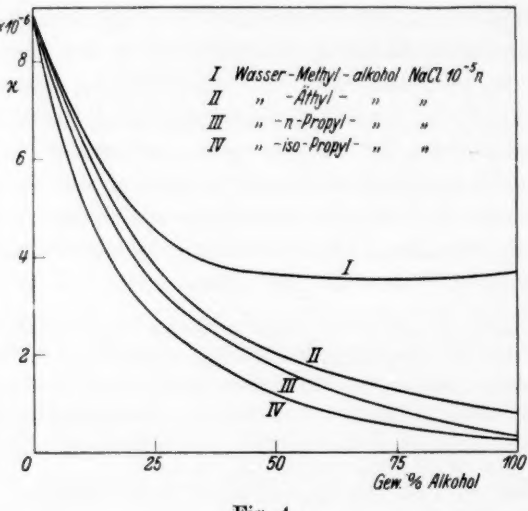


Fig. 4.

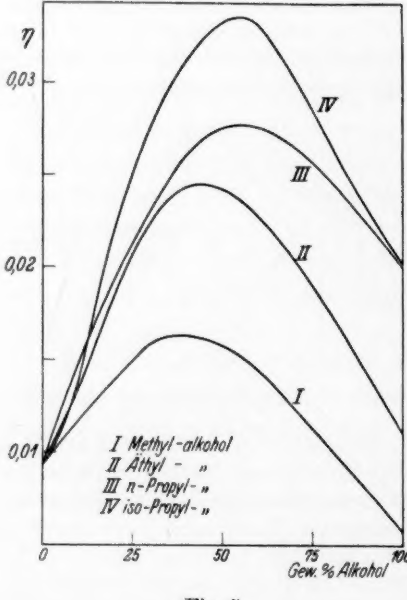


Fig. 5.

Die DK der Lösungen wurde mit einer Schwebungsapparatur gemessen, deren prinzipielle Anordnung einer Arbeit von EBERT, EISENSCHITZ und v. HARTEL entnommen ist[2]). Die Apparatur wurde zunächst mit Lösungen von Wasser und Aceton geeicht, wobei die Werte von DRUDE[3]) als richtig angenommen wurden. Die Messungen geschahen bei einer Wellenlänge von 50 m. Fig. 6 (S. 397) gibt die Ergebnisse der Messungen wieder.

Es ist bereits oben auseinandergesetzt, in welcher Weise die Lösungen vorbereitet wurden und wie die Messungen vor sich

[1]) I. TRAUBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 871. 1886. [2]) L. EBERT, EISENSCHITZ und H. v. HARTEL, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 94. 1928. [3]) DRUDE, Z. physikal. Ch. **23**, 267. 1867.

gingen. In den nun folgenden Figuren ist der ζ-Potentialsprung in Abhängigkeit vom treibenden Druck aufgetragen, und zwar auf der X-Achse der Druck in Zentimeter Hg. Waren die ζ-Werte negativ, so wurden sie mit steigendem Absolutwert vom Nullpunkt aus nach unten, wenn positiv, in entgegengesetzter Richtung aufgetragen.

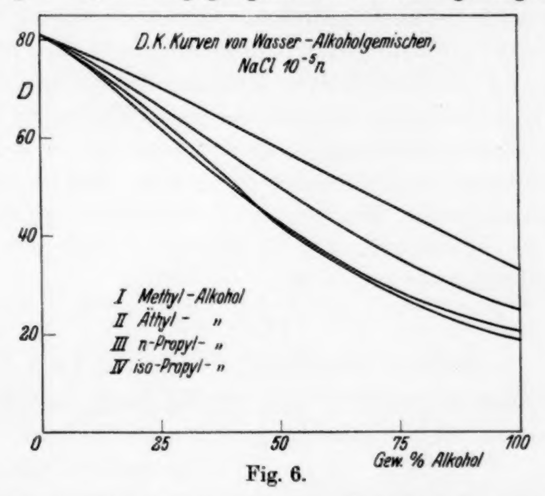


Fig. 6.

Die Numerierung der Kurven geschah mit steigender Alkoholkonzentration und war so, dass der wässerigen Lösung stets die Zahl Eins entspricht. In jeder Tabelle ist die Kurvennummer der betreffenden Konzentration zugefügt worden.

Die in den nachfolgenden Figuren und Tabellen mitgeteilten Messergebnisse lassen merkwürdige Verhältnisse erkennen. Die rein wässerige 10^{-5} mol. $NaCl$-Lösung ergab zunächst für den Potentialgradienten das bekannte Verhalten: Er ist von der Flüssigkeit zum Glas gerichtet. Darüber hinaus aber zeigt sich im Gegensatz zu den bisherigen theoretischen Vorstellungen und experimentellen Ermittlungen, dass die $\zeta(p)$-Kurve nicht in allen Druckbereichen parallel zur Abszisse verläuft (Tabellen und graphische Darstellungen siehe bei den bezüglichen Alkoholen). Mit anderen Worten: Der ζ-Potentialsprung erwies sich als druckabhängig, und zwar bei kleinen Drucken. Im Bereich der bisher gemessenen, also von etwa 20 bis 60 cm Hg, besteht Übereinstimmung mit allen bisherigen Ermittlungen, d. h. Druckunabhängigkeit der $\zeta(c)$-Funktion. Die bei niederen Drucken als 20 cm Hg-Säule auftretende Druckabhängigkeit des elektrokinetischen Potentialsprunges ist von der Art, dass bei steigendem

Druck der Absolutwert von ζ zunimmt. Bei so niederen Drucken ist es nicht mehr möglich, mit dem Kapillarelektrometer eine einwandfreie Messung anzustellen. Daher wurde, wie schon oben mitgeteilt, fortab das Perrucasche Elektrometer verwendet. Für spätere Messungen wird dieses von uns noch empfindlicher gemacht werden, um auch bei noch geringerem Druck als etwa 3 cm *Hg*-Säule den qualitativ schon jetzt einwandfrei erkennbaren Potentialsprung der quantitativen Bestimmung zugänglich zu machen. So, wie die Verhältnisse bei unseren bisherigen Messungen lagen, waren nämlich die Elektrizitätsmengen bei Drucken von $p < 3$ cm *Hg*-Säule selbst für das Perruca-Elektrometer zu gering. Man beobachtet daher hierbei keine endgültige Einstellung des Elektrometerfadens, sondern allein feine Schwankungen. Bei niedrigem Druck ergeben also auch reine Elektrolytlösungen den $\zeta(p)$-Effekt.

IV.

Methylalkohol (Tabelle 1, Fig. 7).

Ersetzt man in der 10^{-5} mol. *NaCl*-Lösung das Wasser durch Alkohol, so tritt die Druckabhängigkeit noch stärker hervor. Im Gegensatz zur reinen Elektrolytlösung besteht sie hier nicht nur in kleinem Bereich und bei niederem Druck, vielmehr gibt es hier einen weiten Bereich, wo $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_c \neq 0$ ist. Immerhin lässt die Fig. 7 deutlich die Neigung der Kurven erkennen, doch schliesslich zur p-Achse parallel zu laufen. Bei Steigerung der Alkoholkonzentration wird die genannte Abhängigkeit immer stärker, d. h. die $\zeta(p)$-Kurve dreht sich dabei. Ausserdem findet aber noch eine Verschiebung statt nach kleineren Absolutwerten der ζ-Potentiale. Die Richtung des Gradienten verläuft dabei von der Flüssigkeit zum Glase. Von der Kurve 4 ab (30 % iger Alkohol) jedoch kehrt sich die Verschiebungsrichtung um. Die $\zeta(p)$-Kurven können nicht bis zur X-Achse verfolgt werden, da selbst das Perruca-Elektrometer hierbei die oben beschriebenen Unsicherheiten zeigte. Überblickt man die Gesamtheit

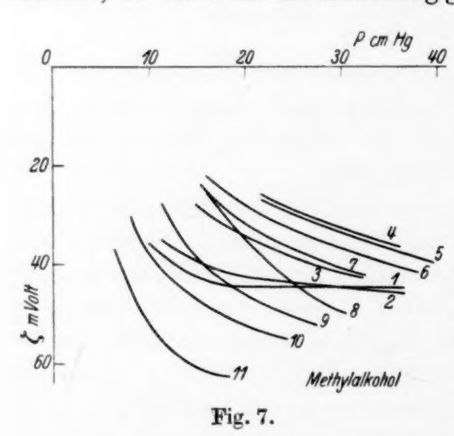


Fig. 7.

Tabelle 1. Methylalkohol.

P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV
0%: Kurve 1			1·4%: Kurve 2			12·6%: Kurve 3			28·7%: Kurve 4		
10·00	0·24	35·6	14·14	0·62	38·7	15·87	0·56	29·7	21·91	0·71	26·5
15·83	0·82	42·6	18·12	0·86	41·8	19·46	0·79	34·1	24·12	0·84	28·5
18·16	0·93	44·6	20·64	0·97	42·0	25·07	1·14	38·7	24·92	0·88	29·1
20·29	1·02	44·1	27·15	1·34	43·6	28·97	1·40	40·7	34·74	1·51	35·7
22·40	1·14	44·3	36·27	1·87	45·3	31·34	1·56	42·0			
34·70	1·84	44·3									
30·3%: Kurve 5			47·6%: Kurve 6			56·3%: Kurve 7			68·4%: Kurve 8		
21·78	0·73	27·7	16·81	0·46	23·3	20·21	0·76	31·9	17·49	0·65	29·5
23·65	0·82	28·9	19·93	0·66	28·2	23·30	0·99	35·9	21·53	0·99	36·8
27·30	1·03	31·3	25·76	1·02	33·8	30·35	1·46	40·8	22·44	1·16	41·3
38·19	1·76	38·3	30·81	1·34	37·0	32·11	1·57	41·5	23·66	1·35	45·5
			37·11	1·73	40·8				30·00	1·87	49·6
75·5%: Kurve 9			88·4%: Kurve 10			97·5%: Kurve 11					
12·06	0·49	30·3	8·39	0·39	30·6	7·03	0·49	40·0			
15·20	0·81	39·5	9·84	0·58	38·4	9·40	0·82	51·0			
17·45	1·01	43·0	13·35	0·93	44·4	13·03	1·29	57·6			
23·77	1·58	49·6	18·45	1·45	51·1	16·36	1·73	61·7			
26·38	1·82	51·5	21·58	1·75	52·8	17·22	1·84	62·5			
			21·75	1·78	53·2						

der Methylalkoholkurven, so hat es den Anschein, als ob sie zu einem solchen Potentialwert liefen, wo bei übereinstimmendem Druck die bezüglichen ζ nicht viel voneinander verschieden sind (Konvergenz).

Äthylalkohol (Tabelle 2, Fig. 8).

Hier besteht im ganzen dasselbe Verhalten. Man findet die Drehung, die Verschiebung und auch die Konvergenz. Nur quantitative Unterschiede sind vorhanden. Die Drehung scheint ausgesprochener. Bei niederem Druck werden schon erhebliche Elektrizitätsmengen geliefert, so dass hier gut gemessen werden kann, eine an sich merkwürdige Angelegenheit. Die Verschiebung ist dem Anschein nach stärker (s. jedoch weiter unten).

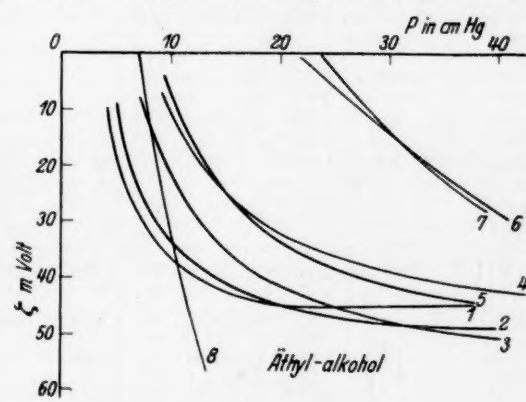


Fig. 8.

Tabelle 2. Äthylalkohol.

P cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV
0%: Kurve 1			10·4%: Kurve 2			25·6%: Kurve 3			38·2%: Kurve 4		
4·33	0·05	10·9	5·21	0·06	11·1	7·20	0·06	7·9	9·23	0·08	8·5
6·49	0·20	26·7	5·24	0·07	12·4	9·14	0·17	19·1	15·19	0·42	26·0
8·90	0·35	34·4	7·07	0·18	24·3	14·53	0·49	34·7	20·59	0·72	32·9
10·46	0·45	37·9	88·5	0·28	31·2	20·87	0·87	42·1	26·96	1·09	37·9
15·02	0·73	42·5	17·70	0·80	43·7	30·42	1·44	48·0	34·20	1·50	41·2
22·33	1·15	44·9	24·40	1·19	47·0	38·09	1·89	50·2	41·48	1·90	43·0
32·03	1·68	45·7	34·13	1·73	48·8						
35·88	1·86	45·3									
45·4%: Kurve 5			68·3%: Kurve 6			76·8%: Kurve 7			93·8%: Kurve 8		
9·33	0·04	4·2	22·11	0·30	0·86	24·12	0·03	0·6	7·34	0·05	2·6
11·23	0·18	14·1	27·00	0·46	10·9	24·91	0·17	3·9	8·35	0·38	17·0
14·46	0·39	23·7	29·38	0·64	14·0	31·72	1·02	17·7	9·47	0·71	28·2
23·09	0·98	36·8	33·64	1·03	19·5	34·15	1·32	21·2	10·95	1·17	40·4
27·22	1·26	40·1	37·45	1·51	25·9	37·79	1·87	27·2	12·11	1·55	48·3
30·71	1·49	42·1	39·89	1·80	28·9				13·10	1·94	55·7
36·68	1·90	44·9									

n-Propylalkohol (Tabelle 3, Fig. 9).

Tabelle 3. *n*-Propylalkohol.

P cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV	*P* cm	*E* Volt	ζ mV
0·0%: Kurve 1			3·7%: Kurve 2			10·2%: Kurve 3			1·8%: Kurve 4		
4·78	0·16	29·42	6·85	0·15	20·9	8·47	0·09	12·8	14·76	0·25	17·2
5·68	0·20	31·42	9·42	0·32	32·5	11·62	0·31	29·5	17·41	0·42	24·9
6·80	0·26	33·79	12·52	0·52	39·0	15·48	0·56	38·9	20·45	0·62	31·2
10·67	0·47	39·38	18·69	0·90	45·6	20·47	0·87	47·1	27·00	1·08	40·9
12·75	0·59	42·00	23·56	1·19	47·8	30·37	1·51	54·8	31·41	1·37	44·6
26·66	1·26	42·41	34·83	1·84	50·0	36·04	1·86	57·0	37·91	1·79	48·4
48·88	2·29	42·00									
25·2%: Kurve 5			34·4%: Kurve 6			51·2%: Kurve 7			59·2%: Kurve 8		
19·51	0·25	18·3	25·4	0·27	10·7	35·72	0·36	9·43	38·52	0·08	1·7
24·55	0·64	29·2	28·87	0·55	19·0	38·02	0·53	13·1	42·88	0·45	8·9
27·68	0·86	34·8	33·06	0·83	25·2	44·75	1·01	21·2	46·13	0·77	14·3
30·77	1·08	39·4	40·91	1·42	35·1	51·95	1·49	26·9	51·91	1·26	20·6
34·39	1·36	44·1	47·81	1·86	39·1	55·94	1·79	30·0	54·75	1·56	24·2
41·40	1·80	48·6									
68·3%: Kurve 9			78·7%: Kurve 10			86·6%: Kurve 11			98·2%: Kurve 12		
15·97	0·15	6·9	33·71	0·52	9·4	kein Potential!			22·40	0·08	1·2
20·22	0·37	13·8	36·70	0·67	11·0				25·76	0·32	3·8
29·86	0·85	21·6	41·88	0·89	12·9				31·37	0·53	5·3
34·01	1·05	23·3	46·59	1·04	13·6				42·26	0·87	6·5
49·83	1·68	25·5							51·18	1·20	7·4
52·21	1·83	26·5							57·95	1·41	7·7

Auch hier treten zunächst Verhältnisse auf wie wir sie für alkoholische Lösungen bisher gefunden haben. Konvergenz scheint nur bis an die Grenze gegen höhere Konzentrationen (bis zu etwa 60 % igen Alkohol) zu bestehen. Die Drehung und Verschiebung sind stärker als bei Äthylalkohol. Die Verschiebung geht hier bis zum Richtungswechsel des Potentialgradienten. Bei 88·6 % igem Alkohol ist keine zahlenmässige Angabe über die Grösse des Potentialsprunges möglich. Bei 98·2 % iger Lösung dagegen hat der Gradient die Richtung vom Glas zur Flüssigkeit.

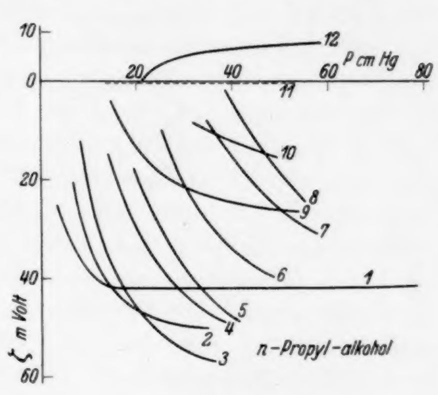


Fig. 9.

iso-Propylalkohol (Tabelle 4, Fig. 10).

Beim Übergang zu einem Alkohol mit verzweigter Kette erkennt man, dass die Drehungen auch hier vorhanden sind, desgleichen die Verschiebungen. Man trifft aber auf keinen Vorzeichenwechsel, wenigstens nicht bei den von uns untersuchten Lösungen (bis etwa 80 % igen Alkohol).

Tabelle 4. iso-Propylalkohol.

P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV	P cm	E Volt	ζ mV
0 %: Kurve 1			3·8 %: Kurve 2			11·6 %: Kurve 3			29·4 %: Kurve 4		
4·43	0·04	8·5	11·44	0·24	16·9	14·75	0·29	16·5	21·61	0·47	28·5
6·05	0·17	24·3	15·04	0·49	26·9	23·84	0·93	33·1	25·45	0·76	40·2
9·60	0·39	36·1	19·94	0·81	33·3	28·00	1·25	37·6	25·75	0·79	40·2
11·32	0·50	38·7	25·04	1·14	37·3	33·71	1·57	39·4	32·08	1·26	51·6
14·64	0·68	42·7	29·94	1·45	39·7	37·17	1·79	40·7	36·31	1·60	58·1
26·11	1·42	47·4	35·34	1·78	41·3				38·28	1·76	60·2
34·83	1·89	47·4	36·44	1·84	41·5						
37·0 %: Kurve 5			47·6 %: Kurve 6			58·2 %: Kurve 7			76·8 %: Kurve 8		
19·37	0·15	6·8	31·27	0·01	3·0	32·08	0·08	1·7	43·66	0·41	4·3
22·15	0·40	16·2	33·63	0·29	7·3	36·39	0·30	5·9	47·86	0·52	5·0
26·17	0·70	23·9	37·00	0·55	12·3	38·63	0·50	9·2	51·44	0·79	7·2
31·08	1·11	31·7	41·29	0·92	18·5	42·20	0·79	13·1	55·67	0·95	7·9
35·35	1·49	37·4	44·50	1·22	22·9	46·43	1·13	17·1	59·80	1·16	9·0
38·82	1·70	38·8	48·13	1·58	27·3	52·41	1·58	21·2	63·71	1·43	10·4
40·32	1·82	40·2	50·62	1·82	29·9	53·84	1·70	22·2			
						55·66	1·88	23·7			

Auf einen Umstand muss noch eingegangen werden. Bei der Messung sämtlicher Lösungen gab es einen bestimmten unteren Grenzwert des Druckes. Unterhalb davon war kein verlässlicher Wert für das Strömungspotential festzustellen. Man musste von ihm aus ansteigen. Entsprechend dem HELMHOLTZschen Ausdruck sollte aber E, das Strömungspotential, gegen Null gehen, wie $p (E = K \cdot p)$, der Druck. Dass dieses nach den Messergebnissen nicht der Fall ist, trotzdem bei geringstem Druck schon Flüssigkeit aus der Kapillare austropft, kann zweierlei Gründe haben. Entweder die Doppelschicht bleibt bei dem herrschenden Geschwindigkeitsgefälle vollständig intakt und wird nicht bewegt. Dann werden gleichviel Ladungen beiderlei Vorzeichens an beide Elektroden geführt. Dann kann kein ζ gemessen werden, da es keines gibt. Die Trennung der Flüssigkeitsschichten erfolgt an einer Stelle der Lösung, wo im Sinne einer BOLTZMANNschen Verteilung bereits das Potential Null herrscht, also Gleichverteilung beider Ladungsarten. Dann ist $E = 0$ nicht wegen $p = 0$, sondern wegen $K = 0$; denn es ist ja nach (1)

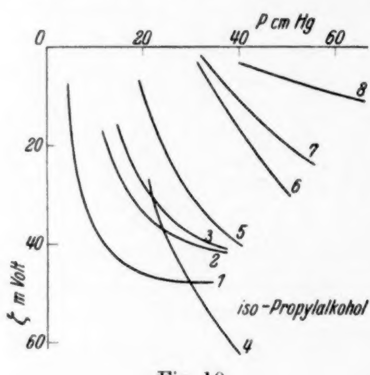


Fig. 10.

$$K = \frac{D}{4 \pi \eta \varkappa} \cdot \zeta$$

und $$\zeta = 0.$$

Oder aber: Es wird unter den geschilderten Bedingungen wohl die Doppelschicht tangential auseinandergeschoben. Nur gelangen zu geringe Elektrizitätsmengen an die Elektrode, als dass bei der Kapazität von Instrument und Zuleitungen eine hinreichende Aufladung erfolgen könnte. Auf Grund der gegenwärtigen hydrodynamischen Kenntnisse sowie auch derjenigen von der Tiefe der Ionenverteilung von der Wand zum Innern der Lösung unter den Bedingungen, die bei unseren Messungen vorlagen, ist eine klare Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht zu treffen. Die Wahrscheinlichkeit spricht mehr für die zweite. Schon oben ist erwähnt, dass man am Messinstrument einwandfrei bereits bei kleinstem Druck das Auftreten einer EMK beobachtet. Ferner: Das Minimum- (Strömungs-) Potential, das bei einer Lösung gemessen war, betrug $1 \cdot 10^{-2}$ Volt

(47·6% iso-Propylalkohol bei 31·27 cm Druck). Unterhalb dieses zugehörigen Druckes war kein zahlenmässiger Wert von einiger Sicherheit für *E* zu erlangen. In anderen Fällen war das zum niedrigsten anwendbaren Druck gehörige Strömungspotential von der Grössenordnung $7{\cdot}6 \cdot 10^{-1}$ Volt (56·3% Methylalkohol bei 20·26 cm *Hg*). Die Voltempfindlichkeit unserer Messanordnung betrug aber (siehe oben) grössenordnungsmässig 10^{-5} Volt. Es kann also unmöglich an zu niedriger Spannung liegen. Mit anderen Worten, nicht die Grenze der Voltempfindlichkeit war erreicht, sondern die der Empfindlichkeit für Elektrizitätsmengen. Mit einer auf Elektrizitätsmengen noch empfindlicheren Anordnung hoffen wir demnächst Messungen bei weit niederen Drucken ausführen zu können.

Es geht also nicht an zu verfahren, wie es Gösta Köhler[1]) in seiner Arbeit tat, nämlich die $v(i)$-Kurve zum Schnitt mit der Abszisse zu extrapolieren. Rein formal steht einem solchen Verfahren nichts im Wege, nur hat es keinen physikalischen Sinn. Es widerspricht auch jeglicher experimentellen Erfahrung, auch der von Gösta Köhler[2]) selbst, und ausserdem würde eben für unsere Verhältnisse vorauszusetzen sein, dass bis zu relativ recht hohen Drucken (etwa 30 cm *Hg*-Säule!) kein Zerreissen der Doppelschicht eintritt. Dass die $\zeta(p)$-Kurven nicht die Richtung auf den Koordinatenanfang haben, ist nunmehr kaum verwunderlich.

V.

Die mittels der Methode der Strömungspotentiale gefundenen Ergebnisse sind bereits in unserer vorläufigen Mitteilung in bestimmtem Sinne verallgemeinert worden. Damals wurde der Schluss gezogen, dass auch die anderen Methoden, den ζ-Gradienten zu messen, analoge Effekte ergeben müssten. So müsste bei der Kataphorese das aus der Wanderungsgeschwindigkeit errechnete ζ von der Feldstärke abhängen. Genau so sollte bei der Elektrosmose die überführte Wassermenge von der Feldstärke (bzw. Stromstärke) bestimmt werden. Beide Voraussagen haben sich inzwischen erfüllt. Mooney[3]) machte die Mitteilung, dass er die Abhängigkeit des ζ von der Feldstärke bei der

---

[1]) G. Köhler, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 113. 1932. Er benutzte die Methode der Elektroendosmose (ζ-Abhängigkeit von der Stromstärke). Als Abszisse trug er die Stromstärke *i* auf, als Ordinate das überführte Wasservolumen (bzw. ζ).
[2]) Köhler, loc. cit. Die an dieser Stelle angegebene Wasserüberführung wäre nicht erklärbar, wollte man annehmen, dass die Schichtentrennung erst ausserhalb der Doppelschicht erfolgt. [3]) Mooney, J. physical Chem. **35**, 331. 1931.

Kataphorese aufgefunden habe. Die Arbeit von GÖSTA KÖHLER[1]) ist oben schon von uns erwähnt worden. Dort erklärten wir uns nicht einverstanden mit gewissen Verfahren, die KÖHLER einschlägt. (So meinten wir, dass das v eine Funktion höherer Ordnung von i ist, keine bloss lineare.) Soviel zeigen die Versuche von GÖSTA KÖHLER indes klar, dass hier das ζ eine Abhängigkeit vom elektrischen Feld besitzt.

Die theoretische quantitative Klärung der Frage wird nicht einfach sein. Dabei wird sich gewiss als besondere Schwierigkeit die nach der Definition von ζ selbst herausstellen.

Geht man von der HELMHOLTZschen Formel (1) für das Strömungspotential aus, so sollte bei einer bestimmten Lösung

$$E = K \cdot p$$

sein, im besonderen sollte gelten

$$K = \frac{D}{4 \pi \varkappa \eta} \cdot \zeta = \text{const.}$$

Das ist aber nach unseren Messergebnissen keineswegs der Fall. Zwar liegen hier — angenähert wie bei GÖSTA KÖHLER die $v(i)$-Werte — die $E(p)$-Werte bei höheren Drucken (annähernd) auf einer Geraden, doch darf daraus noch keineswegs gefolgert werden, dass an Stelle der einfachen Proportionalität die Linearität treten könnte. Die $E(p)$-Kurve läuft praktisch gewiss mit verschwindender Tangente in den Koordinatenanfang.

Die HELMHOLTZsche Formel scheidet damit endgültig für die Berechnung von ζ aus. Seit den Arbeiten von GOUY[2]), FREUNDLICH[3]) u. a. waren schon Momente beigebracht, die die absolute Brauchbarkeit dieser Theorie zweifelhaft erscheinen liessen. Der quantitative Ausdruck war aber immer noch im Vergleich (siehe oben) brauchbar, da eine Annahme unangetastet bleiben konnte: Jener ζ-Potentialsprung sollte als eine für jedes zweiphasige System charakteristische, eindeutige, unabhängige Grösse in die Endgleichungen eingehen. Auch in alle Weiterbildungen der HELMHOLTZschen Theorie wurde diese Voraussetzung übernommen. Die obigen Versuche zeigen, dass dieses nicht mehr angeht.

Sowohl MOONEY[4]) als auch H. REICHARDT[5]) und auch G. KÖHLER[6]) haben zu diesem von uns gefundenen Effekt bisher etwa in demselben

[1]) KÖHLER, loc. cit. [2]) GOUY, loc. cit. [3]) H. FREUNDLICH, Z. Elektrochem. **27**, 505. 1921. [4]) MOONEY, loc. cit. [5]) H. REICHARDT, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 337. 1931. [6]) KÖHLER, loc. cit.

Umfang theoretisch Stellung genommen, wie es in unserer Mitteilung[1]) geschah. Dabei suchen die beiden zuerst genannten Autoren die Ursache davon in dem Abweichen des Verhaltens der Zähigkeit der Grenzschicht von ihrem Verhalten im Schosse der Lösung. Schon oben S. 394, Anm. 3, ist darauf hingewiesen, dass seit langem hierin ein schwacher Punkt in den bestehenden theoretischen Darlegungen bestand. Reichardt, dem sich dann auch Köhler anschliesst, glaubt damit eine andere Erklärung gegeben zu haben, als es in unserer Veröffentlichung geschah. Die Wanderung der Trennungsstelle in der Doppelschicht bei Änderung der Schubspannung stellt aber nur den einen Faktor unserer Deutung dar. Offenbar ist den beiden Forschern die Stelle entgangen, in der wir schrieben: „. . . weiterhin wird als wesentliches Moment folgendes zu beachten sein. Die Zustände, die sich jedesmal in der Grenzschicht einstellen können, und die ja das jeweils gemessene ζ-Potential bedingen, werden ebenfalls abhängen von der Geschwindigkeit, mit der der Flüssigkeitskern an der festhaftenden Grenzschicht vorbeiströmt. Damit stimmt auch überein, dass der Betrag des Potentialsprunges mit steigendem Druck einem Grenzwert zustrebt.“ Damit ist aber eine Erklärung gegeben, die zu der u. a. von Reichardt herangezogenen (variable Zähigkeit der Grenzschicht) keineswegs im Gegensatz steht. In einer weiteren, bald folgenden Arbeit soll auf diese Dinge sowie auf eine Reihe weiterer Beobachtungen, die im Zusammenhang damit stehen, in der notwendigen Ausführlichkeit eingegangen werden.

Schliesslich ist noch auf die Fragen zurückzukommen, die am Anfang dieser Arbeit aufgeworfen wurden, nämlich die 1. nach dem Zustand und 2. nach dem Verhalten von Grenzflächen unter den geschilderten Bedingungen.

Zu der zuerst genannten Frage ist zu bemerken: Für die Phasengrenze Glas—Elektrolytlösung ergibt auch diese Arbeit, dass das Zufügen von oberflächenaktiven Molekülen den Zustand an der Phasengrenze erheblich beeinflusst. Das geht klar hervor a) aus der Änderung der $\zeta(p)$-Kurve beim Zufügen von Alkohol zu einer bestimmten wässerigen Elektrolytlösung, b) aus der Änderung der $\zeta(p)$-Kurve beim Anstieg der Alkoholkonzentration sowie c) aus der Abhängigkeit dieser Änderungen von der Art des zugefügten Alkohols. An Stelle der $\zeta(p)$-Kurven kann man selbstverständlich auch die bezüglichen $E(p)$-Schaubilder heranziehen, vor allem dann, wenn man

[1]) Ettisch und Zwanzig, loc. cit.

Zweifel an der Definiertheit von ζ hegt (siehe weiter unten). Ganz allgemein sollte die Andeutung einer homologen Reihe erkennbar werden. Um hierüber aus unseren Messungen einen Anhalt zu gewinnen, der etwas weniger qualitativ war als die alleinige Betrachtung der Kurvenverläufe von Fig. 7 bis 10, haben wir folgendes Verfahren eingeschlagen. Wir bestimmten aus den Fig. 7 bis 10 bei übereinstimmenden Alkoholkonzentrationen die trigonometrischen Tangenten der $\zeta(p)$-Kurven bei dem Druckunterschied von 11 und 12 cm *Hg*-Säule. Fig. 11 zeigt die Kurven. Die Ordinate stellt den ermittelten Tangens τ dar, die Abszisse die Konzentration. Die zur Abszisse Null gehörenden Ordinatenabschnitte sind die Werte für 10^{-5} mol. *NaCl*. Es muss zunächst zugegeben werden, dass das Herausgreifen der Tangenten gerade in diesem Druckbereich ein gewisses Mass von Willkür in sich trägt. Indes ist zu bemerken, dass der Bereich niedriger Drucke auf jeden Fall hätte gewählt werden müssen, weil hier die Erscheinungen am augenfälligsten sind und weil in diesem Bereich sogar noch die reine Elektrolytlösung die p-Abhängigkeit des ζ aufweist. Ferner ist man bei so niedrigen Drucken auf keinen Fall im Zweifel hinsichtlich der Strömungsform. Und schliesslich war dieses Gebiet gerade auch ein solches, wo man übereinstimmende Konzentrationen fassen konnte. Die Weiterführung der Arbeit wird die diesem Verfahren anhaftenden Nachteile durch entsprechende Messungen beseitigen.

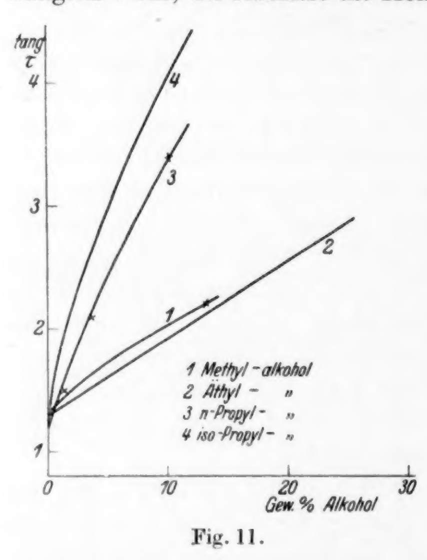


Fig. 11.

Die vier Alkohole zeigen nun folgendes Verhalten: Methyl- und Äthylalkohol unterscheiden sich bei diesen Konzentrationen nicht wesentlich voneinander. Beim Äthylalkohol ist die tg(c)-Kurve linear, beim Methylalkohol gegen die c-Achse leicht konkav. Sehr stark geänderte Richtung im Sinne grösserer Steilheit stellt sich beim Übergang zum n-Propylalkohol ein und noch ein wenig stärkere beim iso-Propylalkohol. Diese tg τ (c)-Kurve zeigt gegenüber der linearen vom n-Propylalkohol wiederum eine Krümmung von derselben Art, wie die

des Methylalkohols war. Das Kurvenbild bestätigt also den Augenschein, man kann eine Reihenfolge erkennen, die der Traubeschen Regel in homologer Reihe entspricht.

Was nun das Verhalten von Grenzflächen angeht, so ergibt die Arbeit zunächst, dass Zustandsänderungen in der Doppelschicht langsam verlaufen im Vergleich mit den Verschiebungen, die beim Zerreissen dieser Doppelschicht durch tangentiale äussere Kräfte auftreten.

Im allgemeinen ist daher der Ausdruck, den uns die Helmholtzsche Theorie zur Berechnung von ζ liefert, formal unzureichend. Ein solches ζ könnte vielleicht nur in gewissen, besonders festzulegenden Einzelfällen als eine Grösse angesehen werden, die den Zustand an der Grenze zweier Phasen eindeutig charakterisiert. Dieser Umstand wird sich besonders auswirken bei Fragen der Sensibilisierung, Schutzwirkung oder dergleichen. Eine weitere, bald nachfolgende Untersuchung wird sich mit der Frage zu befassen haben, ob für den allgemeinen Fall überhaupt noch die Möglichkeit besteht, ein ζ zu definieren.

Zusammenfassung.

1. Bei der Messung des elektrokinetischen (ζ)-Potentialsprunges mittels der Methode der Strömungspotentiale ergab sich eine Abhängigkeit des ζ-Potentials vom treibenden Druck.

2. ζ ist also, aus der Helmholtzschen Formel berechnet, keine Grösse, die unter allen Umständen bei bestimmter Zusammensetzung der flüssigen Phase als unabhängige Variable existiert. Es vermag also im allgemeinen den Zustand der Phasengrenze nicht eindeutig zu charakterisieren.

3. Diese Druckabhängigkeit ist bei wässrigen Elektrolytlösungen nur bei niederen Drucken und in kleinem Bereich anzutreffen. Bei Drucken, die bisher angewendet waren, besteht diese Abhängigkeit nicht.

4. Durch Zufügen von Alkohol wird diese Druckabhängigkeit ausgesprochener. Man beobachtet eine Änderung der $\zeta(p)$-Kurve:

a) In Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration sowie

b) auch eine solche von der Alkoholart.

5. Als Ursache für diesen Effekt kommen zwei Faktoren in Betracht:

a) Bei sehr kleinen Drucken findet in geringem Umfang eine Abscherung von Schichten statt, wenn man den treibenden Druck steigert.

b) Bei höherer Geschwindigkeit ist keine Abscherung von Schichten mehr möglich. Hier nimmt die Geschwindigkeit der Strömung an der Phasentrennungsstelle Grössen an, die die Wiederherstellung einer Gleichgewichtsdoppelschicht nicht mehr vollkommen zulassen. Die Folge ist ein von der Strömungsgeschwindigkeit, also dem treibenden Druck abhängiges ζ. Bei einer Grenzgeschwindigkeit wird das ζ wieder konstant, nämlich im Falle maximaler Störung des Verteilungsgleichgewichts in der Doppelschicht.

6. Es hat nach diesen Messergebnissen den Anschein, als ob es nicht möglich wäre, ζ hinreichend genau zu definieren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir zu besonderem Danke verpflichtet, da sie uns durch Überlassen von Instrumenten die vorstehende Arbeit ermöglicht hat.

Zur Thermodynamik des Solvatationsgleichgewichts in kolloiden Lösungen.

Von

Günter Viktor Schulz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 12. 4. 32.)

Man kann das molare Potential des Lösungsmittels in einer kolloiden Lösung dadurch rechnerisch erfassen, dass man das molare Potential des gebundenen und das des freien Lösungsmittels einzeln berechnet, und diese beiden „Teilpotentiale" für das Gleichgewicht einander gleich setzt. Die beiden „Teilpotentiale" werden als explizite Funktionen angegeben und es wird gezeigt, wie die gleichzeitige Gültigkeit dieser beiden Funktionen durch Messung des osmotischen Druckes (bzw. des Quellungsdruckes) nachgeprüft und bewiesen werden kann. Auf Grund dieser Funktionen ist es möglich, den Betrag des durch Solvatation gebundenen Lösungsmittels zu ermitteln sowie die Energie mit der die disperse Substanz dieses Lösungsmittel an sich bindet. Darauf kann eine Hypothese über die Natur der zu Solvatation und Quellung führenden Kraft gemacht werden.

I.

In einer vorangegangenen Arbeit[1]) konnte ich es wahrscheinlich machen, dass der osmotische Druck (π) lyophiler kolloider Lösungen der Gleichung $\pi(V-B) = nRT$ gehorcht. Hierbei war B das Volumen, das die disperse Substanz mit ihrem durch Solvatation gebundenen Lösungsmittel im System einnimmt. Messungen des osmotischen Druckes zeigen nun, dass dieses Volumen mit steigender Konzentration schwächer als linear zunimmt, woraus sich die Konsequenz ergibt, dass die Solvatation der gelösten Substanz mit steigender Konzentration abnimmt. Dieser Vorgang wurde dadurch erklärt, dass der osmotische Druck der Solvatation entgegenwirkt[2]). Hieraus ergibt es sich, dass die Solvatation der gelösten Substanz in einem Sol nie bis zur Sättigung fortschreiten kann, da die Kraft,

[1]) G. V. Schulz, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 237. 1932. **159**, 374. 1932. [2]) Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass Caspari (J. chem. Soc. London **105**, 2149. 1914), wie ich erst jetzt bemerkt habe, bereits einen Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Solvatation vermutet hat. Er schreibt: „At any given concentration there is a metastable equilibrium between the gel-phase and the sol-phase, the swelling tendencies of the former beeing counteracted by the true osmotic pressure of the latter."

mit der die Substanz Lösungsmittel an sich zu binden sucht, vom osmotischen Druck die Waage gehalten wird. Es entsteht auf diese Weise ein Gegeneinanderwirken zweier Kräfte, die durch den osmotischen Druck einerseits, den „Solvatationsdruck“ andererseits (der als Mass für die bindende Kraft der dispersen Substanz eingeführt wurde) rechnerisch erfasst werden, und die im Gleichgewicht einander gleich sein müssen. Es ergab sich dann aus den Experimenten, dass zwischen dem Solvatationsdruck und dem Volumen B dieselbe Beziehung wie zwischen dem Quellungsdruck und dem Quellungsvolumen eines Gels besteht, wobei auch die Solvatationskonstanten, die sich durch Messung des osmotischen Druckes ergaben, mit den Quellungskonstanten, die sich durch Messung des Quellungsdruckes ergaben, zahlenmässig übereinstimmten.

Bei diesen Untersuchungen hielt ich mich möglichst eng an experimentell messbare Grössen und erreichte es dadurch, dass jeder einzelne Schritt der Untersuchung durch Experimente kontrolliert werden konnte. Es liess sich aber hierbei nicht ganz vermeiden, mit Grössen zu arbeiten, deren thermodynamische Bedeutung in diesem Zusammenhang noch nicht völlig geklärt war. Dies soll in den folgenden Bemerkungen nachgeholt werden.

Als Ausgangspunkt benutze ich das thermodynamische Potential Z, das durch die Gleichung

$$Z = E - TS + PV$$

definiert ist (E ist die innere Energie, S die Entopie). Es wird in diesem Fall nur nötig sein, den Differentialquotienten $\frac{\partial Z}{\partial n}$, wobei n die Molzahl des Lösungsmittels ist, genauer zu untersuchen. Bei dem Versuch eine explizite und theoretisch einleuchtende Funktion für diese Grösse zu finden, werden dieselben Gleichungen auftreten, deren Gültigkeit in der vorangegangenen Arbeit aus konkreten Messungen gefolgert wurde.

II.

In einer Lösung seien n Mole Lösungsmittel und m Mole gelöste Substanz. Hält man die Temperatur und den äusseren Druck konstant und ändert die Molzahlen der Komponenten um die geringen Mengen dn bzw. dm, so ändert sich das thermodynamische Potential der Lösung um den Betrag

$$dZ_{P,T} = \frac{\partial Z}{\partial n} dn + \frac{\partial Z}{\partial m} dm. \tag{1}$$

Es lässt sich zeigen, dass der osmotische Druck einer Lösung allein von dem molaren Potential des Lösungsmittels abhängt[1]). Bezeichnen wir das molare Potential des Lösungsmittels mit

$$\mu_n = \frac{\partial Z}{\partial n},$$

so ist der osmotische Druck der Lösung

$$\pi = \frac{\mu_0 - \mu_n}{v_0}, \qquad (2)$$

wobei μ_0 das molare Potential des reinen Lösungsmittels, v_0 dessen Molvolumen bedeutet.

Nun kann man für echte Lösungen, insbesondere solche, in denen die Solvatation keine grosse Rolle spielt, einen Ausdruck für μ_n ableiten, der theoretisch durchsichtig ist und den osmotischen Druck richtig wiedergibt, wenn man ihn in Gleichung (2) einsetzt. Für kolloide Lösungen ist das bisher nicht gelungen. Es existieren zwar Gleichungen für den osmotischen Druck kolloider Lösungen, die die Abhängigkeit desselben von der Konzentration richtig wiedergeben[2]), jedoch macht es Schwierigkeiten, die darin vorkommenden Grössen theoretisch eindeutig zu interpretieren[3]).

Man könnte vermuten, dass dieses auf folgendem Umstand beruht. In einer echten Lösung ist die Solvatation im allgemeinen gering, d. h. nur ein geringer Teil des Lösungsmittels ist zur Bildung der — wohl meist in stöchiometrischem Verhältnis auftretenden — Solvate verbraucht. Dagegen weist vieles darauf hin, dass in den kolloiden Lösungen ein bedeutender Anteil des Lösungsmittels zur Bildung mächtiger Solvathüllen verbraucht wird, so dass in vielen Fällen der grössere Anteil des in der Lösung vorhandenen Lösungsmittels sich in den Solvathüllen befindet und der geringere Anteil die Aufgabe des eigentlichen Dispersionsmittels übernimmt. Diese beiden Anteile des Lösungsmittels müssen miteinander im Gleichgewicht stehen. Da die Mengen der beiden Anteile wahrscheinlich ziemlich ausgeglichen sind (wobei bei niederen Konzentrationen das freie, bei höheren Konzentrationen das gebundene Lösungsmittel überwiegen dürfte), liegt es nahe, für die Berechnung des Lösungsmittelpotentials diese beiden Anteile getrennt zu berücksichtigen, zumal wenn man bedenkt, dass

[1]) Siehe z. B. VAN LAAR, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, S. 23ff. [2]) WO. OSTWALD, Koll. Z. **49**, 60, 70. 1929. [3]) Siehe FREUNDLICH, Kapillarchemie, Bd. II, S. 322. G. V. SCHULZ, loc. cit.

die freien Lösungsmittelmoleküle in ihrem kinetischen Zustand von den gebundenen Molekülen wahrscheinlich recht verschieden sind.

Wir wollen daher von vornherein davon ausgehen, dass zwei verschiedene Modifikationen des Lösungsmittels in einer kolloiden Lösung vorliegen: Einerseits freies, andererseits gebundenes Lösungsmittel. Es seien n_1 Mole freies und n_2 Mole gebundenes Lösungsmittel im System. Berücksichtigen wir den Einfluss dieser beiden Anteile auf das thermodynamische Potential getrennt, so wird aus Gleichung (1)

$$dZ_{T,P} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn_2 + \frac{\partial Z}{\partial m} dm. \tag{3}$$

Bei der Interpretation dieser Gleichung tritt aber sofort eine Schwierigkeit auf. Wir können ja nicht im System n_1 verändern ohne auch gleichzeitig n_2 zu verändern, da die beiden Modifikationen des Lösungsmittels miteinander im Gleichgewicht stehen. Deshalb scheint es zunächst nicht möglich zu sein, die beiden neu eingeführten Differentialquotienten so zu interpretieren, dass sie der experimentellen Bestimmung zugänglich werden. Im Experiment ist uns zunächst immer nur die ganze Funktion

$$\frac{\partial Z}{\partial n} dn = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn_2 \tag{4}$$

gegeben, nicht die beiden Summanden auf der rechten Seite einzeln. Indessen will ich zeigen, dass doch Möglichkeiten denkbar sind, die beiden fraglichen Differentialquotienten einzeln zu bestimmen:

1. Für den Fall, dass man in eine Lösung sehr viel schneller weiteres Lösungsmittel unter Arbeitsleistung hineinbringen könnte, als die Solvatation sich einstellt, würde für den ersten Augenblick das gesamte dn nur als dn_1 im System vorhanden sein, wir könnten also $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2}$ ermitteln. Diese Methode wird wohl praktisch nicht in Frage kommen, da sich die Solvatation wahrscheinlich für diese Messung zu schnell einstellt.

2. Man könnte vermuten, dass in verschiedenen Konzentrationsbereichen das eine oder das andere Glied von (4) allein den Wert von $\frac{\partial Z}{\partial n}$ bestimmte. Aber auch dieses scheint in kolloiden Lösungen nicht möglich zu sein, da sich im ganzen der Messung zugänglichen Konzentrationsbereich beide Komponenten zu stark geltend machen.

3. Man könnte die beiden fraglichen Funktionen erst einmal in Systemen zu ermitteln suchen, die von vornherein weniger kompliziert aufgebaut sind. Man würde also zunächst das Verhalten des Lösungsmittels in einer Lösung untersuchen, in der die Substanz erstens nur wenig solvatisiert ist und zweitens die Solvatation mög-

lichst wenig von der Konzentration abhängig ist. Für ein solches System vereinfachte sich Gleichung (4), da hier $dn_2 = 0$ ist, zu

$$\frac{\partial Z}{\partial n} dn = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn. \tag{5}$$

Andererseits würde man ein System betrachten, das sich zwar solvatisiert, in dem sich die Substanz aber nicht in dem aufgenommenen Lösungsmittel auflöst. In diesem Fall wäre $dn_1 = 0$ und daher

$$\frac{\partial Z}{\partial n} dn = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn. \tag{6}$$

Im folgenden will ich zeigen, dass uns diese beiden extremen Fälle, in denen Gleichung (5) oder Gleichung (6) allein gilt, in der echten Lösung einerseits und im quellenden Gel andererseits gegeben sind. D. h. in den meisten echten Lösungen verhält sich der gebundene Anteil gemäss den beiden eben genannten Forderungen, und in einem Gel ist — wie sich aus dem folgenden und der vorangegangenen Arbeit ergibt — alles Lösungsmittel gebunden. Es verhalten sich also μ_1 wie μ_n in einer echten Lösung und μ_2 wie μ_n in einem Gel. Bei der Betrachtung der beiden Systeme bekommen wir daher die beiden gesuchten Funktionen

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} = f_1(n_1, m, P, T) \tag{7a}$$

und

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{n_1} = f_2(n_2, m, P, T). \tag{7b}$$

Diese sind voneinander sehr verschieden, wie wir sehen werden, geben aber in Gleichung (4) eingesetzt μ_n richtig wieder, so dass dieses mit den Experimenten in völlige Übereinstimmung kommt.

Wir haben also in einer kolloiden Lösung beide Arten von Lösungsmittel — freies und gebundenes —, die miteinander im Gleichgewicht stehen müssen. Als Bedingung hierfür muss

$$\mu_1 = \mu_2 \tag{8}$$

sein, da sich sonst Lösungsmittel der einen Art in solches der anderen Art umsetzen würde. Da wegen (4) und (8) im Gleichgewicht

$$\mu_n dn = \mu_1(dn_1 + dn_2) = \mu_2(dn_1 + dn_2)$$

ist, finden wir weiter

$$\mu_n = \mu_1 = \mu_2. \tag{9}$$

Gleichung (9) gilt natürlich nur für das Gleichgewicht; die drei molaren

Potentiale sind sonst vollkommen voneinander verschiedene Funktionen.

Gleichung (9) hat für unsere Untersuchung folgende Bedeutung: Wenn es gelingt die Funktionen für μ_1 und μ_2 entsprechend den Schemata (7a) und (7b) explizit aufzustellen und ausserdem anzugeben, wie gross n_1 bzw. n_2 ist, so wissen wir auch wie gross in jedem Zustand μ_n ist. Wir können dann alle Eigenschaften, die von μ_n abhängen, berechnen.

Aber umgekehrt, wenn μ_n zahlenmässig bekannt ist (z. B. durch Messung des osmotischen Druckes), so wissen wir auch wie gross in diesem Fall μ_1 und μ_2 sind, denn unter Berücksichtigung von (2) und (9) ergibt sich

$$\pi = \frac{\mu_0 - \mu_n}{v_0} = \frac{\mu_0 - \mu_1}{v_0} = \frac{\mu_0 - \mu_2}{v_0}. \tag{10}$$

Kennen wir dann weiter die Funktionen (7a) und (7b), so erfahren wir somit durch eine Messung des osmotischen Druckes wie gross die beiden Anteile des Lösungsmittels n_1 und n_2 sind.

III.

Wir wollen uns zunächst mit dem molaren Potential des freien Lösungsmittels beschäftigen.

Wie VAN LAAR[1]) zeigte, kann man die molaren Potentiale der Komponenten eines Gemisches berechnen, wenn man die Gültigkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung für die einzelnen Komponenten voraussetzt. Seien die Komponenten A und B, dann ist

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln\left(1 - \frac{n_B}{n_A}\right) + \alpha\left(\frac{n_B}{n_A}\right)^2,$$ [2])

und, da
$$\ln\left(1 - \frac{n_B}{n_A}\right) = -\frac{n_B}{n_A} - \frac{1}{2}\left(\frac{n_B}{n_A}\right)^2 - \cdots$$

ist, wird
$$\mu_A = \mu_A^0 - RT\left[\frac{n_B}{n_A} + \frac{1}{2}\left(\frac{n_B}{n_A}\right)^2 + \cdots\right] + \alpha\left(\frac{n_B}{n_A}\right)^2, \tag{11}$$

wobei
$$\alpha = \frac{a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2}{b_1 b_2}$$

die gegenseitige Einwirkung der Komponenten aufeinander berücksichtigt. a_1, b_1 usw. sind die bekannten Konstanten aus der VAN DER WAALSschen Gleichung. Die Gleichung (11) ist, wie VAN LAAR zeigte,

---

1) VAN LAAR, loc. cit., S. 82ff. 2) μ_A^0 ist das molare Potential der reinen Komponente A und ist nur von der Temperatur und dem Druck abhängig.

auf Lösungen anwendbar, wenn A das Lösungsmittel, B das Gelöste bezeichnet, und steht mit den Experimenten sehr gut in Einklang.

Wir vermuteten im vorigen Abschnitt, dass die für kolloide Lösungen unbekannte Funktion $\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} = f(n_1, m, T, P)$ im Grenzfall der echten Lösungen in der Funktion $\frac{\partial Z}{\partial n} = f(n, m, T, P)$ rein auftrete. Dann wäre die gesuchte Funktion gemäss Gleichung (11)

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \mu_0 - RT\frac{m}{n_1} + \text{const}\left(\frac{m}{n_1}\right)^2. \tag{12}$$

Für den Fall, dass Gleichung (12) stimmt, müsste für den osmotischen Druck einer kolloiden Lösung gemäss Gleichung (10) folgende Formel gelten:

$$\pi = RT\frac{m}{n_1 v_0} - \frac{\text{const}}{v_0}\left(\frac{m}{n_1}\right)^2, \tag{13}$$

die uns jetzt gleichzeitig erlauben würde, da m, v_0 und T bekannt sind und π messbar ist, die Menge des freien Lösungsmittels n_1 zu ermitteln. Nun ist $v_0 n_1$ offenbar gleich dem Raum, den das freie Lösungsmittel in der Lösung beansprucht. Nennen wir den Raum, den die „disperse Phase" im System beansprucht B, so wird daher

$$v_0 n_1 = V - B$$

und

$$\pi = \frac{mRT}{V-B} - \text{const}'\left(\frac{m}{n_1}\right)^2.$$

In kolloiden Lösungen ist nun $\frac{m}{n_1}$ wegen der hohen Molekulargewichte der kolloiden Substanzen immer eine sehr kleine Zahl. Es ist daher zu erwarten, dass das quadratische Glied verschwindet, und schliesslich für den osmotischen Druck die Gleichung

$$\pi(V-B) = mRT \tag{14}$$

resultiert. Wie diese Gleichung experimentell bewiesen werden kann, wird erst im Abschnitt V gezeigt werden können.

Zunächst sei noch auf einen Einwand eingegangen, den man gegen die Herleitung von Gleichung (14) machen könnte. Es mag als willkürlich erscheinen, dass für n_A auf der rechten Seite von Gleichung (11) n_1 und nicht n eingeführt worden ist. Vom Standpunkt der Thermodynamik aus kann man indessen von vornherein nicht sagen, welche Grösse dorthin gehört. Will man die Gleichung theoretisch begründen, so kann man das nicht auf thermodynamischem Wege, sondern nur,

wenn man sich kinetische Vorstellungen von dem molekularen Aufbau einer Lösung macht.

Sehen wir uns zu diesem Zweck die Ableitung an, die VAN LAAR von Gleichung (11) gibt. Er geht hierbei so vor, dass zunächst nach der Definitionsgleichung des thermodynamischen Potentials

$$Z = E - TS + PV$$

das thermodynamische Potential des Gemisches abgeleitet wird, indem E, S und PV explizit berechnet werden, und dieses dann nach n_A bzw. n_B differenziert wird. Für das Glied PV ist hierbei die VAN DER WAALSsche Gleichung zugrunde gelegt. Hieraus entsteht die Gleichung (11). Wenden wir die Betrachtung auf Lösungen an, so erhebt sich die Frage, welches hier die beiden Komponenten sind. Sieht man die VAN DER WAALSsche Gleichung lediglich als eine empirische Beziehung an, so wird man die „trockene" Substanz und das Lösungsmittel als die Komponenten der Lösung auffassen. Leitet man sie dagegen aus kinetischen Vorstellungen ab, so wird man sich erst überlegen müssen, was für kinetische Einheiten in der Lösung tatsächlich vorliegen. Das sind nun zweifellos einerseits die freien Lösungsmittelmoleküle, andererseits die solvatisierten Moleküle der gelösten Substanz. Dann werden wir aber in Gleichung (11) n_B als die Molzahl dieser letzteren Moleküle (also m) und n_A als die Molzahl der bei der Solvatation nicht verbrauchten Lösungsmittelmoleküle (also n_1) auffassen müssen.

Hieraus würde sich in zwangloser Weise ergeben, dass Gleichung (13) auch schon auf gewöhnliche Lösungen, falls diese solvatisiert sind, anzuwenden wäre. In der Tat zeigte SACKUR[1]), dass bei einer grossen Reihe von Lösungen diese Gleichung anwendbar ist, und dass dann das quadratische Glied wegfällt. Aus letzterem wäre zu schliessen, dass die solvatisierten Moleküle auf das ungebundene Lösungsmittel nicht mehr einwirken.

Wegen der engen Verbundenheit von μ_1 und μ_2 ist Gleichung (12) und damit auch (14) erst nachzuprüfen, wenn μ_2 explizit bekannt ist.

IV.

Wir wollen uns jetzt dem molaren Potential des gebundenen Lösungsmittels zuwenden. Da wir vermuten, dass dieses sich im molaren Potential des Lösungsmittels in einem quellenden Gel allein

[1]) SACKUR, Z. physikal. Ch. **70**, 477. 1910.

äussert, wollen wir zunächst sehen, welcher Funktion letzteres gehorcht.

Die Quellung ist energetisch bereits gut untersucht. Das molare Potential des Lösungsmittels in einem Gel steht in naher Beziehung zu dessen Quellungsdruck p_Q. Auf letzteren ist nämlich ebenso wie für den osmotischen Druck Gleichung (2) anwendbar, die ganz allgemein den Druck angibt, den man anwenden muss, um das Hineinströmen von Lösungsmittel in ein System, das Lösungsmittel von herabgesetztem molaren Potential enthält, zu verhindern. Das molare Potential des Lösungsmittels in einem Gel ist also

$$\mu_n = \mu_0 - v_0 p_Q. \qquad (15)$$

Der Quellungsdruck ist oft gemessen worden. Man hat ihn dabei allerdings nicht als Funktion des Molverhältnisses der Kolloidsubstanz zum Lösungsmittel angegeben, sondern als Funktion der Konzentration der Kolloidsubstanz im Quellungsvolumen. Da sich hierbei besonders einfache Verhältnisse ergeben, wollen wir dieses Massystem beibehalten, aber den Reziprokwert dieser Konzentration benutzen: das spezifische Quellungsvolumen $\mathfrak{v}_Q$ (das Volumen, zu dem 1 g Kolloidsubstanz aufgequollen ist). Freundlich und Posnjak[1]) fanden zwischen diesem Volumen und dem Quellungsdruck die Beziehung

$$p_Q = k \mathfrak{v}_Q^{-\nu}, \qquad (16)$$

wobei k und ν Konstanten sind. Das molare Potential des Lösungsmittels ist dann nach Substitution von p_Q in (15)

$$\mu_n = \mu_0 - v_0 k \mathfrak{v}_Q^{-\nu}. \qquad (17)$$

Wir wollen jetzt diese Quellungsgrössen auf den Solvatationsvorgang in einem Sol übertragen und die Solvatation zu diesem Zweck auch hier im Volumenmass messen, da die Beziehungen hierbei wesentlich einfacher werden, als wenn man das Molverhältnis zugrunde legt. Wir definieren zunächst als das *spezifische Solvatationsvolumen* s das Volumen, das 1 g gelöste Substanz mit dem von ihr gebundenen Lösungsmittel in der Lösung beansprucht. Die vermutete Beziehung für das molare Potential des gebundenen Lösungsmittels wäre dann

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \mu_0 - v_0 k s^{-\nu}\,[2]). \qquad (18a)$$

---

[1]) Freundlich und Posnjak, Kollch. Beih. 3, 442. 1912. [2]) Die Gleichung (18a) ist nicht ganz genau, da die Volumenkontraktion, die bei der Quellung auftritt, unberücksichtigt geblieben ist. Der hierdurch auftretende Fehler ist indessen nicht gross.

Das spezifische Solvatationsvolumen steht in enger Beziehung zu der Grösse B, die im vorigen Abschnitt aufgetreten ist. B ist das gesamte Solvatationsvolumen, also das Volumen, das die gesamte gelöste Substanz mit ihrem durch Solvatation gebundenen Lösungsmittel im System einnimmt. Bezeichnen wir das Molekulargewicht der gelösten Substanz mit M, so befinden sich mM Gramm gelöste Substanz im System. Es ist dann

$$s = \frac{B}{mM}$$

und daher

$$\mu_2 = \mu_0 - v_0 k \left(\frac{B}{mM}\right)^{-\nu}. \tag{18b}$$

Die beiden molaren Potentiale μ_1 und μ_2 waren für sich allein experimentell nicht zu prüfen. Ihre gemeinsame Gültigkeit gemäss den Gleichungen (12) und (18b) ist aber experimentell leicht nachzuweisen, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll.

V.

Wenn die Betrachtungen der beiden vorangegangenen Abschnitte richtig sind, müssen folgende drei Gleichungen in einer kolloiden Lösung gleichzeitig stimmen:

$$\mu_1 = \mu_0 - \frac{mRT}{n_1}, \tag{12) u. (14}$$

$$\mu_2 = \mu_0 - v_0 k \left(\frac{B}{mM}\right)^{-\nu} \tag{18}$$

und für das Gleichgewicht

$$\mu_1 = \mu_2. \tag{8}$$

Setzen wir in diese Gleichungen Gleichung (2) ein, so folgt für eine sich im Gleichgewicht befindende kolloide Lösung unter Berücksichtigung des in Abschnitt III gesagten, einerseits

$$\pi = \frac{mRT}{V-B} \tag{14}$$

und andererseits

$$\pi = k \left(\frac{B}{mM}\right)^{-\nu}. \tag{19}$$

Die gleichzeitige Gültigkeit dieser beiden Gleichungen ist nun experimentell auf folgende Weise am leichtesten nachzuprüfen. Wir messen bei einer Reihe von Lösungen verschiedener Konzentration den osmotischen Druck. Hieraus berechnen wir den zu jeder Konzentration gehörenden Wert von B [nach Gleichung (14)]. Es ist dann nachzuprüfen, ob das so gewonnene B auch der Beziehung (19) gehorcht. In der vorangegangenen Arbeit ist dieses geschehen und

der Beweis vollständig geglückt. Es zeigte sich auch, dass die Konstanten k und ν, soweit es kontrollierbar war, bei der Quellung und der Solvatation übereinstimmten. Hieraus ergibt es sich, dass wir den osmotischen Druck einer Substanz in beliebigen Konzentrationen berechnen können, wenn wir ihr Molekulargewicht kennen und durch Messung ihres Quellungsdruckes ihre Solvatationskonstanten ermittelt haben. Nebenbei ergab sich aus dieser Untersuchung noch, dass das Molekulargewicht kolloider Substanzen von deren Konzentration unabhängig ist.

Aus diesen Befunden ist zu schliessen, dass der Solvatation in Lösung und der Quellung derselbe physikalische Vorgang zugrunde liegt. Sonst wäre die grosse Übereinstimmung der Gleichungen (17) und (18a) nicht zu verstehen. Die Arbeitsleistung, die eine lyophile Substanz bei der Solvatation vollbringen kann, ist demnach unabhängig von ihrem speziellen kolloidchemischen Zustand (ob sie im Sol- oder im Gelzustand ist). Die maximal zu gewinnende Arbeit, wenn wir das Solvatationsvolumen um den Betrag dv vergrössern, ist nach Gleichung (18a), wenn wir noch berücksichtigen, dass das reine Lösungsmittel schon das Potential μ_0 hat, und dass $dv = v_0 dn$ ist,

$$dA = ks^{-\nu} \cdot dv$$ [1]).

Da $ks^{-\nu}$ die Dimension eines Druckes hat, wollen wir diese Grösse Solvatationsdruck nennen. Dieser ist also

$$\pi' = ks^{-\nu}. \qquad (20)$$

Bei der Quellung kommt dieser Solvatationsdruck als Quellungsdruck unmittelbar zum Ausdruck. In einem Sol ist er wegen der Gleichgewichtsbedingung (8) gleich dem osmotischen Druck:

$$\pi = \pi'.$$

Diese Beziehung wurde in der vorangegangenen Arbeit als Gleichgewichtsbedingung formuliert und mit ihrer Hilfe dann auf induktivem Wege die Gleichung (20) gefunden. Sie hat gegenüber der hier gegebenen Gleichgewichtsbedingung (8) den Vorteil, dass sie anschaulicher ist und mit unmittelbar der Messung zugänglichen Grössen wie π und p_Q in näherem Zusammenhang steht. Andererseits war aber dort die Einführung des Solvatationsdruckes vom thermo-

[1]) Im Sol tritt als Gesamtarbeit diese Solvatationsarbeit plus der osmotischen Verdünnungsarbeit $\pi v_0 d n_1$ auf.

dynamischen Standpunkt aus nicht völlig durchsichtig gemacht, und deshalb sollten die dort gegebenen Ableitungen hier auf einer anderen Basis noch einmal nachgeholt werden.

Die Beziehung (20) hat einen auffallend grossen Gültigkeitsbereich. Sie ist durch Quellungsmessungen bis herauf zu Drucken von 50 Atm. und durch osmotische Messungen bis herunter zu etwa 0·001 Atm. ausgedehnt worden. Ihr Gültigkeitsbereich erstreckt sich bisher also über ungefähr fünf Grössenordnungen. Ausserhalb dieses Bereichs sind bisher keine Messungen gemacht worden. Es spricht aber nichts dagegen, dass die Gleichung auch dort gültig ist.

Es liegt nun nahe, für eine derart einfache und in einem so grossen Bereich gültige räumliche Beziehung wie Gleichung (20) es ist, (s ist ja eine Volumengrösse), auch eine räumliche Ursache anzunehmen. In einer weiteren Veröffentlichung will ich zeigen, dass man das molare Potential des gebundenen Lösungsmittels direkt als Ausdruck für ein räumliches Potential eines Kraftfeldes, das jedes einzelne Teilchen umgibt, auffassen kann. Aus dem Exponenten ν kann man berechnen, mit welcher Potenz des Abstands vom Molekülmittelpunkt dieses Potential abnimmt. Es ergibt sich aus den Messungen hierfür ungefähr die 6. Potenz, was sehr gut mit den Untersuchungen LONDONS[1]) über die VAN DER WAALSschen Kräfte übereinstimmt. Es scheint mir deshalb recht wahrscheinlich zu sein, dass diese von LONDON u. a. untersuchten Kräfte es sind, die bei einem Sol die Bildung der Solvathüllen, bei einem Gel das Ansaugen des Quellmittels hervorrufen.

Man hat vielfach versucht, den Quellungsdruck und den osmotischen Druck als verwandte Erscheinungen aufzufassen[2]). Das ist insofern berechtigt, als sowohl ein Gel als auch ein Sol Lösungsmittel von herabgesetztem molarem Potential enthalten. Dies ist der Grund für die Anwendbarkeit von Gleichung (2) auf beide Systeme, und auf dieser wiederum beruht die gleichartige Beziehung zwischen Quelldruck und Dampfdruck einerseits und osmotischem Druck und Dampfdruck andererseits. Es scheint mir indessen nicht zulässig zu sein, die Analogie zwischen den beiden Erscheinungen über diesen sehr allgemeinen thermodynamischen Zusammenhang hinaus auszudehnen.

---

[1]) LONDON, Z. Physik **63**, 245. 1930. [2]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten hierüber gibt z. B. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Bd. II, S. 575. 1932.

Die Ursache für die Herabsetzung des Potentials könnte ja in beiden Fällen ganz verschieden sein. Dass dieses in der Tat der Fall ist, dafür scheint mir die Verschiedenheit der Gleichungen für den osmotischen Druck (14) und für den Quellungsdruck (19) stark zu sprechen. Die Ursache für die Herabsetzung des Potentials in Lösungen beruht ja auf statistischen Zusammenhängen. Die Herabsetzung des Potentials in einem Gel lässt sich aber am einfachsten dadurch erklären, dass die Moleküle der Kolloidsubstanz auf die des Lösungsmittels eine Anziehungskraft ausüben.

VI.

Die Solvatation ist heute noch recht umstritten. Während einige Forscher der Ansicht zuneigen, dass ihr in kolloiden Lösungen weder ihrem Betrag nach noch wegen ihres Einflusses auf die Eigenschaften dieser Systeme eine grössere Bedeutung zukäme, schreiben ihr andere Forscher (Wo. Ostwald, Pauli, Kruyt u. a.) eine ausschlaggebende Bedeutung zu. Die letztere Annahme hatte aber immer deshalb eine etwas erschwerte Position, weil es bis heute nicht gelungen ist, völlig befriedigende quantitative Angaben über die Solvatation zu machen: Weder konnte man den Betrag des durch Solvatation gebundenen Lösungsmittels genau angeben, noch war es möglich, die Kräfte, die zur Solvatation führten, zahlenmässig zu ermitteln und weiterhin ihre Natur eindeutig zu charakterisieren.

Die vorangegangenen Überlegungen (einschliesslich der schon vorher erschienenen Arbeit) gestatten es — wie ich zu zeigen suchte — diese Fragen sicher zu beantworten. Der Betrag des gebundenen Lösungsmittels ist uns in der Grösse B gegeben. Bei der Deutung dieser Grösse ist allerdings noch eine Schwierigkeit zu überwinden. Versucht man B im Sinne der van der Waalsschen Gleichung wie das Kovolumen eines Gases aufzufassen[1]), so müsste man annehmen, dass das wirkliche Solvatationsvolumen der gelösten Substanz aus B erst nach Division mit einem Faktor zu gewinnen wäre. In der vorangegangenen Arbeit wurde diese Annahme auch zunächst gemacht, es stellte sich dann aber durch Vergleich der spezifischen Kovolumina in Solen und der spezifischen Quellungsvolumina in Gelen heraus,

[1]) Jaeger (Z. physikal. Ch. **93**, 275. 1919) weist auf Grund kinetischer Betrachtungen nach, dass dieses in der Tat möglich ist. Doch ist seine Betrachtung noch recht stark idealisiert, so dass seine Überlegungen bei der Anwendung auf die hier besprochenen Systeme vielleicht noch etwas modifiziert werden müssten.

dass dieser Faktor höchstwahrscheinlich sehr nahe gleich Eins ist. In dieser Arbeit, die von thermodynamischen Gesichtspunkten ausging, trat die Grösse $V-B$ unmittelbar als das vom freien Lösungsmittel eingenommene Volumen auf, so dass B ohne Umrechnung das Volumen sein müsste, das die gelöste Substanz mit ihrem durch Solvatation gebundenen Lösungsmittel einnimmt. Daher denke ich, dass es vorläufig wohl am zweckmässigsten sein wird — und zweifellos auch der Wahrheit sehr nahe kommt —, das aus osmotischen Daten zufolge Gleichung (14) sich ergebende Volumen B unmittelbar als das wahre Solvatationsvolumen aufzufassen.

Weiter ergab sich aus den mitgeteilten Beziehungen, dass sich nicht nur über den Solvatationsbetrag, sondern auch über die Solvatationsenergien quantitative Angaben gewinnen lassen. Durch Messung des osmotischen Druckes im Sol und des Quellungsdruckes am Gel ist die molare freie Energie des gebundenen Lösungsmittels — wie gezeigt wurde — in jedem Zustand eines kolloiden Systems zu ermitteln. Selbstverständlich kann an Stelle dieser Druckgrössen auch der Dampfdruck gemessen werden, jedoch sind in kolloiden Systemen gerade die beiden ersteren Drucke experimentell leichter zugänglich.

Nachdem wir jetzt die wichtigsten quantitativen Angaben über die Solvatation erhalten können, ist auch der Weg für eine theoretische Erfassung der Solvatationskräfte freigelegt. Hierüber soll in einer bald folgenden Veröffentlichung näheres ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Das molare Potential des Lösungsmittels in einem Sol $\mu_n = \frac{\partial Z}{\partial n}$, das mit dem osmotischen Druck des Sols nach der Gleichung

$$\pi = \frac{\mu_0 - \mu_n}{v_0} \tag{2}$$

zusammenhängt (μ_0 das Potential des reinen Lösungsmittels, v_0 dessen Molvolumen), ist bisher noch nicht in einer theoretisch einleuchtenden Formel erfasst worden, obgleich es brauchbare empirische Formeln für den osmotischen Druck gibt.

2. Es wird vermutet, dass das daran liegt, dass das Lösungsmittel in einem Sol zu einem sehr grossen Teil durch Solvatation gebunden wird. Infolgedessen kommt es in einem Sol in zwei Modifikationen vor, einerseits als gebundenes, andererseits als freies Lösungsmittel.

Um das Gesamtpotential des Lösungsmittels zu berechnen, soll der Einfluss, den diese beiden Anteile des Lösungsmittels auf das Potential der Lösung ausüben, getrennt berücksichtigt werden. Sind n_1 Mole freies und n_2 Mole gebundenes Lösungsmittel in der Lösung, so ist demgemäss

$$\frac{\partial Z}{\partial n} dn = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn_2 \tag{4}$$

oder in anderer Schreibweise

$$\mu_n dn = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2,$$

wobei im Gleichgewicht

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_n \tag{9}$$

sein muss.

3. Da μ_1 und μ_2 gemäss Gleichung (9) voneinander abhängig sind, können sie nicht unmittelbar experimentell ermittelt werden. Die Ermittlung gelingt aber indirekt unter der Annahme, dass sich μ_1 im Sol wie μ_n in einer echten Lösung verhalte, und μ_2 im Sol wie μ_n in einem echten Gel. Ist in einer echten Lösung erstens die Solvatation gering, zweitens nicht merklich von der Konzentration abhängig (stöchiometrische Solvate), so ist hier $dn_2 = 0$, und Gleichung (4) vereinfacht sich zu

$$\frac{\partial Z}{\partial n} dn = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn, \tag{5}$$

Nehmen wir andererseits an, dass im echten Gel das gesamte Lösungsmittel zur Solvatation verbraucht wird, so ist hier $dn_1 = 0$ und

$$\frac{\partial Z}{\partial n} dn = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn. \tag{6}$$

4. Unter diesen Voraussetzungen ist zu erwarten — wie aus bekannten für Lösungen bzw. Gele geltenden Gleichungen abgeleitet wird —, dass in einer kolloiden Lösung

$$\mu_1 = \mu_0 - \left(\frac{mRT}{n_1}\right) + \text{const}\left(\frac{m}{n_1}\right)^2, \tag{12}$$

und

$$\mu_2 = \mu_0 - v_0 k s^{-\nu} \tag{18a}$$

ist, wobei m Molzahl des Gelösten, s das spezifische Solvatationsvolumen ist.

5. Aus diesen beiden Gleichungen und der Gleichgewichtsbedingung (9) folgen für das Sol die experimentell nachprüfbaren Beziehungen

$$\pi = \frac{mRT}{V-B} \tag{14}$$

und $$\pi = k\left(\frac{B}{m M}\right)^{-\nu}; \qquad (19)$$

(M = Molekulargewicht des Gelösten).

6. Die Gültigkeit dieser Gleichungen wird durch Messungen des osmotischen Druckes bestätigt. Sie befähigen uns, den Anteil des gebundenen von dem Anteil des ungebundenen Lösungsmittels auf Grund osmotischer Messungen zu unterscheiden, und weiter die Energie zu messen, mit der das Lösungsmittel im Solvat gebunden wird.

Herrn Prof. Dr. H. Freundlich danke ich vielmals für die liebenswürdige Anteilnahme, die er den hier vorgetragenen Gedanken entgegenbrachte.

Über Adsorption von Farbstoffen an Diamant, Kohle und Kunstseide.

Von

H. Lachs und **Sophie Parnas.**

(Eingegangen am 10. 5. 32.)

Es wurde die Adsorption von Methylenblau, Methylgrün und Kristallviolett an Diamant, Kohle und Kunstseide untersucht. Die von anderer Seite festgestellte Monomolekularität der Adsorptionsschichten an Diamant und Acetatseide wurde bestätigt, die scheinbare Polymolekularität der Schichten an den übrigen Adsorbentien ist auf die Entwicklung der inneren Oberfläche zurückzuführen.

Einleitung.

Die Adsorption und ihr Mechanismus können bislang nicht als völlig aufgeklärt gelten. Es steht sogar noch die wesentlichste Frage offen, ob die adsorbierten Substanzen an der Oberfläche des Adsorbenten eine polymolekulare Schicht bilden können, oder ob die Adsorptionsschicht monomolekular ist. Die meisten neueren Theorien fassen die Erscheinungen vom letztgenannten Standpunkt auf, und die experimentellen Ergebnisse scheinen ebenfalls diese Ansicht zu bekräftigen.

Die Beschaffenheit der Oberfläche des Adsorbenten übt einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionserscheinungen aus. Wie gross dieser Einfluss sein kann, ist aus den Untersuchungen von Frazer, Patrick und Smith[1]) ersichtlich, welche an einer frischen intakten Glasoberfläche keine Adsorption von Toluoldampf feststellen konnten, während mit Chrommischung vorbehandeltes Glas merkliche Mengen Toluol adsorbierte. Nach Latham[2]) adsorbiert frisch geschmolzenes Glas monomolekulare Schichten von Toluol, Acetonitril und Nitromethan; wird die Oberfläche hingegen mit Säuren angeätzt, so steigt die Adsorption bedeutend: ins 30- und sogar 60fache an.

Die Messungen von Schmidt und Durau[3]) ergaben unter der Annahme, dass die adsorbierten Moleküle zur Oberfläche senkrechte Prismen bilden, monomolekulare Adsorptionsschichten von Methylviolett und Diamantfuchsin an Glaspulver; schriebe man den Molekülen

---

[1]) Frazer, Patrick und Smith, J. physical Chem. **31**, 897. 1927. [2]) Latham, J. Am. chem. Soc. **50**, 2987. 1928. [3]) Schmidt und Durau, Z. physikal. Ch. **108**, 128. 1924.

Würfelgestalt zu, so wäre die Schicht bimolekular. Die Oberfläche des Adsorbenten wurde von diesen Forschern durch Messung der Auflösungsgeschwindigkeit[1]) bestimmt.

In einer anderen Arbeit untersuchte DURAU[2]) die Adsorption von Kohlendioxyd an Glaspulver, dessen Oberfläche durch Adsorption von Farbstoffen gemessen wurde. Die Adsorption war viel geringer, als dies einer monomolekularen Schicht entsprechen würde.

ZEISE[3]) erhielt bei seinen bei konstanter Temperatur innerhalb weiter Druckgrenzen ausgeführten Untersuchungen der Adsorption von Methan, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff an Glasoberflächen der von ihm modifizierten LANGMUIRschen Theorie gemäss ebenfalls von den für monomolekulare Schicht zu erwartenden stets kleinere Werte.

Diese Messungen bestätigen somit die Theorie der monomolekularen Adsorptionsschicht, wenigstens für den Fall der Gasadsorption an geometrisch wohldefinierten Oberflächen, wie dies die Oberfläche von Glasplatten ist.

Es soll hier jedoch verzeichnet werden, dass Glasplatten infolge ihrer Kanten und Ecken eigentlich keine einwandfrei definierte Oberfläche besitzen. Es ist nämlich festgestellt worden, dass Kristallkanten und Ecken bei der Katalyse besonders aktiv sein können[4]). Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich dasselbe auch auf Adsorptionserscheinungen an Glas beziehen kann. Der Einfluss von Kanten könnte zwar im Falle von Glasplatten unter Umständen nur gering sein, es wäre jedoch von Interesse, die Ergebnisse an kantenlosen Glasoberflächen z. B. an Glaskugeln zu kontrollieren.

Die Adsorption von Silbernitrat aus wässerigen Lösungen an Silber- und Goldblechen wurde von EULER[5]) untersucht. Die Dicke der Adsorptionsschicht betrug nach diesen Messungen $1{\cdot}4$ bis $1{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$ cm, d. h. weniger, als der vermutliche Durchmesser des Silberions.

VAN DER GRINTEN[6]) untersuchte die Adsorption von Kristallviolett an kolloiden Gold- und Selenlösungen, an Glaspulver und Glasplatten. Die beim Sättigungszustand an 1 cm² Oberfläche adsorbierte Menge Moleküle war, wie der Verfasser aus Beeinflussung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Adsorbentien durch Kristallviolett schloss, bei sämtlichen Adsorbentien die gleiche. Für Glas-

---

[1]) WOLFF, Z. angew. Ch. **35**, 138. 1922. [2]) DURAU, Z. Physik **37**, 419. 1926. [3]) ZEISE, Z. physikal. Ch. (A) **136**, 1385. 1928. [4]) G. M. SCHWAB und L. RUDOLPH, Z. Elektrochem. **37**, 666. 1931. [5]) EULER, Z. Elektrochem. **28**, 2, 446. 1922. [6]) VAN DER GRINTEN, J. Chim. Phys. **23**, 921. 1926.

platten war die durch adsorbierte Farbstoffmenge in monomolekularer Schicht bedeckbare Oberfläche der geometrisch bestimmten Adsorbentoberfläche gleich. Darauf beruhend nimmt VAN DER GRINTEN die Theorie der monomolekularen Adsorptionsschicht als allgemein gültig an.

PANETH und RADU[1]) führten Messungen der Adsorption an Diamantpulver und mehreren Arten aktiver Kohle und Kunstseide aus. Die Oberfläche des Diamants wurde mikroskopisch bestimmt. Die mit Methylenblau und Methylgrün erzielten Resultate beweisen, dass unter diesen Bedingungen eine monomolekulare Adsorptionsschicht entsteht. Dies ermöglicht auf Grund der weiter zu besprechenden Adsorptionsmessungen die adsorbierende Oberfläche aktiver Kohle zu berechnen, unter der Annahme, dass die Adsorptionsschicht auch in diesem Falle monomolekular ist. Es wurde die Adsorption von Methylgrün, Methylenblau, Ponceau 2 R, Bleinitrat und Aceton an Tier-, Knochen-, Holz- und Zuckerkohle untersucht. Die grössten Werte der Adsorptionsoberfläche wurden bei Anwendung von Aceton erhalten. Nach der Ansicht der Verfasser bedeckt Methylenblau fast die gesamte Oberfläche in einer monomolekularen Schicht; für Aceton wurden grössere Werte erhalten, weil die kleinen Acetonmoleküle leichter in die feinsten, für die grossen Farbstoffmoleküle unzugänglichen Poren des Adsorbenten eindringen können. Was die Kunstseide betrifft, stimmen die auf mikroskopischem Wege und durch Adsorption bestimmten Oberflächenwerte derselben nur für die Acetatseide überein. Für die Kollodion- und Kupferseide wurden dagegen grosse Abweichungen festgestellt. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass im Falle der Acetatseide die Adsorption (nur für Methylenblau gemessen) an der äusseren Oberfläche allein stattfindet, bei den anderen Arten hingegen die adsorbierten Moleküle infolge poröser Struktur der Fasern ins Innere derselben eindringen, was sich durch mikroskopische Beobachtung der Querschnitte angefärbter Fäden direkt bestätigen lässt.

TERWELLEN[2]) untersuchte die Adsorption von Methylenblau und Methylviolett an Nickel- und Silberdrähten. Beim ersten Sättigungszustand beträgt die Dicke der Adsorptionsschicht von 100 bis 200% derjenigen einer monomolekularen Schicht, wobei diese Werte sowohl vom Adsorbenten als auch vom Adsorptiv individuell abhängig sind[3]).

---

[1]) PANETH und RADU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1221. 1924. [2]) TERWELLEN, Z. physikal. Ch. (A), **153**, 52. 1931. [3]) Korrekturnachtrag: Trotzdem halten es SCHWAB und SCHULTES in einer letztens erschienenen Abhandlung (Z. angew. Ch. **45**, 341. 1932) für möglich, aus der Adsorption von Farbstoffen beim ersten

Bei sehr hohen Konzentrationen wächst jedoch die Adsorptionsschicht beträchtlich an, im Falle von Methylenblau an Silber z. B. bis auf 1100 %.

In diesem Zusammenhang suggerierte uns die Arbeit von Paneth und Radu den Gedanken, die von ihnen ausgeführten Versuche unter näher bestimmten Verhältnissen zu wiederholen. Was die Methodik betrifft, war es uns gelegen, die Konzentrationen der Farbstoffe genauer als Paneth zu bestimmen, insbesondere in den Fällen, in welchen die Adsorption klein und somit der Versuchsfehler grösser war. Dies wurde durch Anwendung des Spektrophotometers anstatt des sonst benutzten Colorimeters erreicht.

Ausser der von Paneth und Radu benutzten Kupfer- und Acetatseide wurde auch die Viscoseseide untersucht. Es wurde ausser der Adsorption von Methylenblau, das von den genannten Forschern benutzt wurde, auch die von Methylgrün und Kristallviolett gemessen. Es schien uns nämlich von Wichtigkeit festzustellen, ob die monomolekulare Adsorptionsschicht auch bei Anwendung anderer Farbstoffe auftritt.

Methodik.

Die Messungen wurden in der üblichen Weise ausgeführt, und zwar: Ein bestimmtes Volumen Farbstofflösung wurde mit einer bekannten Menge des Adsorbenten geschüttelt und für einige Zeit stehengelassen; dann wurde die Endkonzentration bestimmt. Stets wurden je zwei parallele Messungen ausgeführt. Die Versuchstemperatur betrug etwa 15° C.

Die Konzentrationen wurden, wie bereits erwähnt, colorimetrisch bestimmt, meistens unter Benutzung des Colorimeters von Duboscq[1]). Zwecks Erreichung grösstmöglicher Genauigkeit sollen die Konzentrationen der untersuchten (c_x) und der Vergleichslösung (c_0) nicht zu gross sein (sonst würde die Genauigkeit der Ablesung infolge zu kleiner Schichtdicken bzw. diejenige der Einstellung infolge zu dunkler Farbentöne beeinträchtigt) und voneinander nur wenig abweichen (sonst entstehen Farbenunterschiede, welche die Einstellung erschweren). Die besten Ergebnisse wurden bei Konzentrationen unter 10^{-4} Mol im

Sättigungszustand die Oberfläche von Katalysatoren (*CuO, MgO, ZnO* und deren Gemische, sowie *Ni*) unter Annahme einer monomolekularen Schicht zu berechnen, wobei sie plausible Ergebnisse erzielen.

[1]) Vgl. Weigert, Optische Methoden in der Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927. Baur, Spektroskopie und Kolorimetrie (Handb. d. angew. physikal. Chemie, Bd. V), Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1907.

Liter und Schichtdicken von etwa 50 mm erzielt. Unter diesen Bedingungen betrug der maximale Versuchsfehler ±1·6%. Bei höheren Konzentrationen, etwa 10^{-3} Mol im Liter z. B., stieg der Versuchsfehler bis auf ±4% an. Aus diesem Grunde wurden die konzentrierten Lösungen für die Messung verdünnt. Die Messungen wurden stets bei Tageslicht ausgeführt.

Als Beispiel sei der genaue Gang einer Messung für Methylgrün angegeben.

Vergleichslösung: 10^{-4} Mol/Liter.

Schichtdicken in Millimeter:

Untersuchte Lösung (h_0): 60.

Vergleichslösung (h_x): 51·0, 51·2, 51·5, 50·9, 51·0, 50·8, 51·0, 51·0, 50·9, 51·2.

Mittelwert: 50·9 mm.

Da die Konzentrationen den Schichtdicken umgekehrt proportional sind, ist die Konzentration der untersuchten Lösung:

$$c_x = \frac{c_0 \cdot h_x}{h_0} = 10^{-4} \cdot \frac{50{\cdot}9}{60} = 0{\cdot}848 \cdot 10^{-4}\ \text{Mol/Liter}.$$

In den Fällen, in welchen die Adsorption gering war (weniger als 10% bei Sättigungszustand an Diamant und Acetatseide) wurde zu Konzentrationsmessungen das Spektrophotometer von König-Martens[1]) benutzt[2]).

Die Konzentration könnte nach der Lambert-Beerschen Formel berechnet werden:

$$\frac{I_0}{I_x} = e^{-\mu (c_0 - c_x) d},$$

worin I_0 und I_x die Intensitäten des Lichtes nach der Adsorption durch gleiche Schichten von der Dicke d der Vergleichs- bzw. der untersuchten Lösung, μ den Absorptionskoeffizienten der gelösten Substanz, c_0 und c_x die Konzentrationen bezeichnen.

Das Lambert-Beersche Gesetz stellt jedoch nur ein Grenzgesetz dar; häufig, insbesondere in konzentrierteren Lösungen, treten bedeutende Abweichungen von demselben auf. Aus diesem Grunde hielten wir es für richtiger, anstatt die Konzentrationen nach der obigen Formel zu berechnen, folgendermassen zu verfahren. Wir bestimmten empirisch bei Benutzung von Lösungen bekannter Konzentrationen für die

[1]) Siehe Anm. 1, S. 428. [2]) Herr Prof. Dr. St. Pieńkowski hat uns gütigst das Spektrophotometer zur Verfügung gestellt, Herr Dr. C. Pawłowski hat bei den Vorversuchen ausgiebige Hilfe geleistet, wofür wir ihnen auch hier unseren herzlichsten Dank aussprechen.

dem untersuchten benachbarten Konzentrationsgebiet den Verlauf der Kurve $\log \operatorname{tg} \alpha = f(c)$ [1]), worin α den Einstellungswinkel des Analysators, c die veränderliche Konzentration der einen Lösung (bei konstanter Konzentration der Vergleichslösung) bezeichnet; die Konzentration der untersuchten Lösung wurde durch graphische Interpolation ermittelt.

Um den Versuchsfehler zu verringern, wurde jede Messung unter Umwechslung der Lage der zu vergleichenden Lösungen hinsichtlich der Spalte des Apparats ausgeführt. Bei jeder Lage wurde mehrmals abgelesen. Aus den Durchschnittswerten der so bestimmten Winkel α_1 und α_2 wurde der mittlere (wahre) Wert nach der Formel $\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}$ berechnet. Die Einstellungsgenauigkeit des Analysators betrug etwa 0·3°, der Versuchsfehler der Konzentrationsbestimmung überschritt nicht ±1%.

Als Beispiel seien die Messungen für das $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter benachbarte Konzentrationsgebiet für Methylenblau angeführt.

Ermittlung der $\log \operatorname{tg} \alpha$—c-Kurve.

Konzentrationen		Ablesungen			
Vergleichslösung c_0 Mol/Liter	Eichlösung c Mol/Liter	α_1		α_2	
$5 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}167 \cdot 10^{-5}$	57·1 56·9 57·0	Durchschnittlich 57·0	46 46·2 46·1	Durchschnittlich 46·1
$5 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}545 \cdot 10^{-5}$	53·9 54·1 54·0	Durchschnittlich 54·0	48·9 49·1 49·0	Durchschnittlich 49·0
$5 \cdot 10^{-5}$	$4{\cdot}762 \cdot 10^{-5}$	52·5 52·4 52·6 52·5	Durchschnittlich 52·5	51·0 51·2 50·8 51·0	Durchschnittlich 51·0

In der nachstehenden Tabelle sind die zur Zeichnung der Kurve $\log \operatorname{tg} \alpha = f(c)$ erforderlichen, aus den obigen Durchschnittswerten berechneten Daten angeführt:

c	α_1	α_2	$\log \operatorname{tg} \alpha_1$	$\log \operatorname{tg} \alpha_2$	$2 \log \operatorname{tg} \alpha = \log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2$
$4{\cdot}167 \cdot 10^{-5}$	57·0°	46·1°	0·1875	0·0167	0·1708
$4{\cdot}545 \cdot 10^{-5}$	54·0°	49·0°	0·1387	0·0608	0·0779
$4{\cdot}762 \cdot 10^{-5}$	52·5°	51·0°	0·1150	0·0916	0·0234

[1]) Diese Funktion war aus diesem Grunde gewählt, dass sie durch eine von der Geraden nur wenig abweichende Kurve dargestellt wird, was die Interpolation erleichtert.

Für die untersuchte Lösung wurden die Durchschnittswerte $\alpha_1 = 54{\cdot}6^\circ$ und $\alpha_2 = 49{\cdot}2^\circ$ bestimmt. Daraus berechnet sich $2 \log \operatorname{tg} \alpha$ zu 0·0844, was durch graphische Interpolation für die Konzentration den Wert $c = 4{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter ergibt.

Als Adsorbentien dienten Diamantpulver, aktive Kohle und drei Arten Kunstseide.

Für die Bestimmung der Oberfläche derselben nach der Adsorptionsmethode wurden drei Farbstoffe benutzt, und zwar Kristallviolett ($C_{25}H_{30}N_3Cl + 9H_2O$), Methylgrün ($C_{26}H_{33}N_3Cl_2 + ZnCl_2$) und Methylenblau ($C_{16}H_{18}N_3SCl$).

Die Oberfläche, welche 1 g Farbstoff mit einer monomolekularen Schicht bedecken kann, wurde nach PANETH annähernd unter der Voraussetzung berechnet, dass die Moleküle Würfelgestalt besitzen. Ein Molekül besitzt das Volumen $\frac{M}{N d}$, worin M das Molekulargewicht, N die AVOGADROsche Zahl, d die Dichte des Farbstoffs bezeichnet. Die Oberfläche einer Würfelwand beträgt somit $\sqrt[3]{\left(\frac{M}{N d}\right)^2}$, und die gesuchte Oberfläche, da in 1 g $\frac{N}{M}$ Moleküle enthalten sind,

$$S = \frac{N}{M} \sqrt[3]{\left(\frac{M}{N d}\right)^2} = \sqrt[3]{\frac{N}{M d^2}} = \sqrt[3]{\frac{6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}{M d^2}} \text{ cm}^2 \text{ pro Gramm}.$$

Nach dieser Formel haben wir die betreffenden Oberflächen für die benutzten Farbstoffe berechnet. Dabei verwerteten wir die uns durch K. FAJANS' freundliche Vermittlung von I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rhein, Abteilung Anilin, mitgeteilten Daten über die Dichten (nach der Schwebemethode) derselben. Wir möchten an dieser Stelle der genannten Firma mit besonderer Genugtuung unseren ergebensten Dank aussprechen.

Farbstoff	d	M	S
Kristallviolett	1·179	570	0·914 m²/mg
Methylenblau	1·31	319·7	1·034 „
Methylgrün	1·38	594·5	0·812 „

Messungen.

Adsorption an Diamant. Das Diamant wurde in Pulverform benutzt[1]). Die geometrische Oberfläche wurde auf mikroskopischem

---

[1]) Der Firma Diamantbewerkers Koperen Stelefonels „Nieuwe Lewenskracht", Amsterdam, sei hier herzlicher Dank geäussert für das uns gütigst zur Verfügung gestellte Diamantpulver.

Wege ermittelt. Da die Teilchengrösse in weiten Grenzen schwankte, konnten wir die Oberfläche nur annähernd berechnen. Die Teilchengrösse wurde mit Hilfe einer Mikrometerteilung unter dem Mikroskop bei 450facher Vergrösserung bestimmt. Der Teilchendurchmesser schwankte von 0·22 bis 1·1 μ, wobei aus 187 gemessenen Teilchen 16 vom Durchmesser von 0·22 μ, 83 von 0·44 μ, 71 von 0·667 μ, 6 von 0·88 μ, 11 von 1·11 μ waren; daraus berechnet sich der mittlere Teilchendurchmesser zu 0·56 μ. Für die Dichte des Diamants wurde nach den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTHschen Tabellen der Wert $d = 3{\cdot}51$ angenommen.

Unter der Voraussetzung, dass die Teilchen würfelförmig sind, beträgt das Verhältnis Oberfläche — Volumen — $\frac{6}{D}$, wenn D die Teilchengrösse bezeichnet; das Verhältnis Oberfläche — Masse ist $\frac{6}{Dd}$ gleich. Daraus berechnet sich die spezifische Oberfläche zu:

$$\frac{6}{3{\cdot}51\,\mathrm{g/cm^3} \cdot 0{\cdot}56\,\mu} = 3{\cdot}053\ \mathrm{m^2/g}.$$

Die Adsorptionsmessungen wurden zu dem Zweck ausgeführt, die Oberfläche unter Annahme monomolekularer Adsorptionsschicht aus den adsorbierten Mengen Farbstoff zu bestimmen. Da die Adsorption beim Sättigungszustand dafür massgebend ist, beschränkten wir uns auf die Messung der Sättigungswerte, ohne den Verlauf der gesamten Isotherme zu untersuchen.

Für die Messung wurde je 0·5 g Diamantpulver und je 50 cm³ Farbstofflösung benutzt. Nach Ablauf von etwa 5 Minuten wurden die Proben während 15 bis 20 Minuten abzentrifugiert und die Konzentration der klaren Lösung bestimmt. Das Gleichgewicht stellte sich unter diesen Bedingungen bereits ein, da nach 24 Stunden keine Konzentrationsänderung innerhalb des Versuchsfehlers festgestellt werden konnte.

Mit Hinsicht auf die geringe Adsorption benutzten wir das Spektrophotometer, um die Messungsgenauigkeit zu steigern. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten, in der c_0 die Anfangs-, c_n die Endkonzentration in Mol pro Liter, a die adsorbierte Menge in Milligramm pro Gramm Adsorbent bezeichnen.

Methylenblau.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Diamant	
10^{-4}	$0{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$	0·544	
$5 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}88 \cdot 10^{-4}$	3·584	Sättigungszustand
10^{-3}	$0{\cdot}882 \cdot 10^{-3}$	3·78	Sättigungszustand

Die adsorbierte Menge beträgt beim Sättigungszustand durchschnittlich 3·682 mg/g; somit beträgt die Adsorptionsoberfläche 3·806 m² pro Gramm Diamant, da 1 mg Methylenblau die Oberfläche von 1·034 m² bedeckt.

Aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, dass der geometrisch ermittelte Wert der Oberfläche mit dem aus den Adsorptionsdaten berechneten übereinstimmend ist. Die geringe Differenz lässt sich genügend durch die unvermeidlichen Fehler bei der Bestimmung der geometrischen und bei der Berechnung der Adsorptionsoberfläche erklären, welch letztere insbesondere infolge der willkürlichen Annahme über die Gestalt der Teilchen mit einer Unsicherheit behaftet ist.

In den Versuchen von PANETH, welcher grobkörniges Diamant benutzte, betrug die geometrische Oberfläche 0·05 bis 0·1 m², die Adsorptionsoberfläche 0·052 m², die beiden Werte stimmten also vollkommen überein.

Somit kann das Auftreten der monomolekularen Adsorptionsschicht an Diamant als experimentell bewiesen gelten.

Adsorption an Kohle. Benutzt wurde „Carbo medicinalis" D.A.B. 6 von Merck. Nach den von der Firma mitgeteilten Daten enthält diese Kohle 2·6% Asche, welche aus SiO_2, *Fe*, *Ca*, *Na*, *K* und Spuren *Al* und *Mg* besteht.

Es wurde der Versuch gemacht, den Wert der geometrischen Oberfläche aus dem mittleren Teilchendurchmesser und der Dichte zu ermitteln. Die genaue pyknometrische Messung der Dichte von aktiver Kohle ist nach den Untersuchungen mehrerer Forscher[1]) sehr schwierig. Die besten sind am wahrscheinlichsten die von HOVARD[2]) erhaltenen Resultate. HOVARD hat nämlich festgestellt, dass Helium bei Zimmertemperatur an Kohle praktisch nicht adsorbiert wird; andererseits kann Helium als Gas von kleinen Molekeln leicht in die feinsten Poren der vorher evakuierten Kohle eindringen. Somit sind in diesem Falle die bei Benutzung anderer Methoden möglichen Fehlerquellen beseitigt. HOVARD bestimmte die Dichten mehrerer Kohlenarten und erhielt unter anderen die folgenden Werte: für Kokosnusskohle 2·12, für Zuckerkohle 2·26, für aktive Kohle („Kelp Charcoal") 2·28. Unsere Messungen ergaben bei Benutzung von Wasser den Wert

[1]) Vgl. z. B.: A. M. WILLIAMS, Pr. Roy. Soc. (A) **98**, 224. 1921. HARKINS und EWING, J. Am. chem. Soc. **43**, 1787. 1921. [2]) HOVARD, A Study of the Density of Carbon, Diss., 1923.

von etwa 1·25, bei Benutzung des Äthers von der Dichte 0·725, wobei die Luft durch Auskochen im Vakuum ausgetrieben wurde, etwa 1·7. Äther schien uns aus dem Grunde zweckmässig zu sein, weil seine Dampfdichte von derjenigen der Flüssigkeit wenig verschieden ist; sogar wenn die Flüssigkeit die Poren nicht ganz ausfüllen würde, könnte der dadurch verursachte Fehler nur gering sein. Um die mit der Flüchtigkeit von Äther verbundenen Störungen zu vermeiden, beabsichtigten wir, Benzin anzuwenden. Dann würde aber das Entfernen von Luft durch Auskochen infolge des hohen Siedepunktes von Benzin erschwert sein. Aus diesem Grunde wurde schliesslich das folgende Verfahren gewählt. Die Kohle wurde im Pyknometer mit etwas Äther versetzt, die Luft durch Auskochen im Vakuum ausgetrieben, dann wurde das Pyknometer mit einer Mischung von Benzin und Benzol gefüllt, deren Dichte derjenigen des Äthers genau gleich war. Der nach dieser Methode erzielte Wert war noch höher und betrug 2·05. Für die Berechnung der Oberfläche wurde in Übereinstimmung mit HOVARD dieser höchste Wert angenommen.

Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers war mit bedeutenden Fehlern verbunden, da die Teilchen sehr verschiedener Grösse waren und häufig Konglomerate bildeten. Aus diesem Grunde konnte die scheinbare geometrische Oberfläche nur in erster Annäherung berechnet werden.

Die Teilchengrösse wurde mit Hilfe einer Mikrometerteilung unter dem Mikroskop bei 240facher Vergrösserung bestimmt. Es konnte festgestellt werden, dass die mehr als 2·1 μ grossen Teilchen Konglomerate kleinerer darstellten. Die Durchmesser von einzelnen Teilchen schwankten von 0·4 bis 2·1 μ, wobei unter 190 gemessenen Teilchen 30 vom Durchmesser etwa von 0·4 μ, 45 von 0·8 μ, 54 von 1·2 μ, 8 von 1·6 μ und 53 von 2·1 μ waren. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt 1·24 μ. Die Oberfläche wurde, wie für Diamant, unter der Annahme berechnet, dass die Teilchen würfelförmig sind; das Verhältnis der Oberfläche zur Masse des Pulvers beträgt somit $\frac{6}{dD}$, d. h.

$$\frac{6}{2{\cdot}05\,\mathrm{g/cm^3}\cdot 1{\cdot}24\,\mu} = 2{\cdot}36\ \mathrm{m^2/g}.$$

Unter der Voraussetzung, dass die Kohle nur aus den kleinsten Teilchen von 0·4 μ bestehe, würde die spezifische Oberfläche 7·32 $\mathrm{m^2}$ pro Gramm betragen.

Mit Rücksicht auf das starke Adsorptionsvermögen von Kohle wurde in diesem Falle je 0·1 g Adsorbent und je 100 $\mathrm{cm^3}$ Lösung für

eine Messung benutzt. Um das Filtrieren zu vermeiden, liess man die Suspension innerhalb 24 Stunden absitzen, die Konzentration wurde dann in pipettierten Proben der klaren Lösung ermittelt.

Methylenblau.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Kohle	
10^{-3}	$0{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$	259	
$5 \cdot 10^{-3}$	$2{\cdot}52 \cdot 10^{-3}$	793	Sättigungs-zustand
10^{-2}	$0{\cdot}76 \cdot 10^{-2}$	768	

1 g Kohle adsorbiert beim Sättigungszustand durchschnittlich 780·5 mg pro Gramm. Die Adsorptionsoberfläche beträgt somit 807 m^2/g, da 1 mg Methylenblau die Oberfläche von 1·034 m^2 bedeckt.

Methylgrün.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Kohle	
10^{-3}	$0{\cdot}645 \cdot 10^{-3}$	211	
$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	594·5	Sättigungs-zustand
10^{-2}	$0{\cdot}905 \cdot 10^{-2}$	565	

Die Adsorption beträgt beim Sättigungszustand durchschnittlich 579·8 mg/g. Da 1 mg Methylgrün die Oberfläche von 0·812 m^2 bedeckt, beträgt die Adsorptionsoberfläche 471 m^2 pro Gramm Kohle.

Kristallviolett.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Kohle	
10^{-3}	$0{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	285	
$5 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}135 \cdot 10^{-3}$	493	Sättigungs-zustand
10^{-2}	$9{\cdot}16 \cdot 10^{-2}$	479·5	

1 g Kohle adsorbiert beim Sättigungszustand durchschnittlich 486·3 mg/g. 1 mg Kristallviolett bedeckt die Oberfläche von 0·914 m^2, somit beträgt die Adsorptionsfläche 444·5 m^2/g.

Wie ersichtlich, weichen die einzelnen Adsorptionswerte beim Sättigungszustand für die gleichen Farbstoffe verhältnismässig wenig voneinander ab; diese Abweichungen sind dem Versuchsfehler zuzuschreiben. Die Genauigkeit der Endkonzentrationsbestimmung betrug durchschnittlich 1·2 %. Bei Berechnung der adsorbierten Menge stieg jedoch der Fehler erheblich, je nach der prozentuell adsorbierten Farbstoffmenge: je kleiner die prozentuelle Adsorption, desto grösser der

Fehler. Insbesondere gilt dies für die Adsorption aus den konzentrierten Lösungen bei Sättigungszuständen. So sinkt z. B. die Konzentration der Methylgrünlösung 10^{-2} Mol im Liter nach der Adsorption durchschnittlich bis auf $0{\cdot}905 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, woraus sich die adsorbierte Menge zu 565 mg/Liter berechnet. In einer einzelnen Messung wurde die Endkonzentration zu $0{\cdot}900 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, also mit einem Fehler von 0·55% bestimmt. Die aus diesem Wert berechnete adsorbierte Menge beträgt jedoch 594·5 mg/g, weicht also von der Durchschnittszahl um 5·3% ab.

Für verdünntere Lösungen gestalten sich die Verhältnisse günstiger. Die Endkonzentration nach der Adsorption aus der Lösung $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter beträgt durchschnittlich $4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter, die adsorbierte Menge 594·5 mg/g. In einer einzelnen Messung wurde die Konzentration zu $4{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter, die adsorbierte Menge zu 579 mg/g bestimmt. Die Abweichung beträgt somit 0·74% für die Endkonzentration, 2·6% für die adsorbierte Menge.

Zusammenstellung der Ergebnisse für Kohle. Wie sich aus den Messungen ergibt, ist die nach der Adsorptionsmethode bestimmte spezifische Oberfläche (444·5 bis 807 m^2/g) von etwa 100facher Grösse im Vergleich zu den mikroskopisch gemessenen (2·36 bis 7·32 m^2/g). Wenn man monomolekulare Adsorptionsschichten annimmt, beweist dies, dass die innere Oberfläche der Kohle in einem äusserst hohen Grade entwickelt ist. Die mit Hilfe verschiedener Farbstoffe bestimmten Adsorptionsoberflächen stimmen hingegen ziemlich gut miteinander überein. Der grössere Wert bei Anwendung von Methylenblau (807 m^2 gegen etwa 460 m^2/g für die übrigen Farbstoffe) lässt sich nach Paneth durch die kleineren Dimensionen dieser Moleküle erklären, welche daher leichter ins Innere des Adsorbenten eindringen können. Unsere Ergebnisse stimmen vollkommen mit den von Gustaver[1]) berechneten Daten überein. Nach diesem Forscher besitzt Tierkohle von der geometrischen Oberfläche etwa 3 m^2/g (also derjenigen der von uns benutzten Kohle fast gleichen) die gesamte innere Oberfläche von der Grössenordnung etwa 4000 m^2 pro Gramm. Meistenteils ist jedoch diese Oberfläche infolge zu grosser Porenfeinheit den adsorbierten Molekülen unzugänglich. Die innere Oberfläche weiterer Poren, an der die Adsorption stattfindet, die vom Verfasser sogenannte freie Oberfläche, soll etwa 600 m^2 pro Gramm

---

[1]) Gustaver, Kollch. Beih. **15**, 185. 1922.

betragen, d. h. etwa soviel, wie die von uns durch Adsorptionsmessungen bestimmten Werte.

Die freie Oberfläche kann nach GUSTAVER je nach den Dimensionen der adsorbierten Moleküle variieren, was ebenfalls in unseren Versuchen bestätigt wurde.

ZEISE[1]) führt die Zusammenstellung der von verschiedenen Forschern (WILLIAMS, EUCKEN, ILJIN, HARKINS und EWING) für die innere Oberfläche der Kohle durch Adsorption von Gasen erhaltenen Werte an und kommt zum Schluss, dass wenigstens die Grössenordnung der freien Oberfläche der Kohle zu etwa 100 m² pro Gramm sicher festgestellt ist. Der Wert derselben ist überdies von den Dimensionen der adsorbierten Gasmoleküle abhängig, wie dies aus dem folgenden Zitat zu ersehen ist: „Wie man erkennt, variiert die Grösse von N_{max} — bei konstant gedachter adsorbierender Kohlefläche — mit der Gasart. Dies kann man aber auch so deuten, dass N_{max}, die Zahl der maximal vorhandenen Adsorptionsstellen, zwar immer die gleiche, aber die vom Gase erreichbare Fläche von Gas zu Gas eine andere ist — variabel offenbar mit der Molekülgrösse.“ Dasselbe bezieht sich selbstverständlich auch auf die aus Lösungen adsorbierten Substanzen.

Adsorption an Kupferseide. Die benutzte Kupferseide wurde uns gefällig von der Firma S. P. Bemberg A.-G. zur Verfügung gestellt[2]) und im wissenschaftlichen Laboratorium der Tomaschower Kunstseidefabrik mikroskopisch untersucht. Der 113 Drs (Deniers) dicke Faden bestand aus 90 Elementarfasern. Da 1 Denier der Dicke eines Fadens entspricht, dessen 4500 m 0·5 g wiegen, enthielt 1 g Faden 79·64 m. Die Elementarfasern besassen einen kreisförmigen Querschnitt, dessen Oberfläche 100 μ^2 gleich war. Daraus berechnet sich der Durchmesser zu $\sqrt{\frac{4 \cdot 100\,\mu^2}{\pi}} = 11{\cdot}3\,\mu$, der Umfang zu $\pi \cdot 11{\cdot}3\,\mu = 35{\cdot}4\,\mu$, die Oberfläche von 1 m Elementarfaden zu $35{\cdot}5 \cdot 10^6\,\mu^2$, diejenige von 1 g Faden schliesslich zu $79{\cdot}64 \cdot 90 \cdot 35{\cdot}5 \cdot 10^6\,\mu^2 = 25{\cdot}4 \cdot 10^{10}\,\mu^2 = 0{\cdot}254$ m².

Für eine Messung wurden je 0·5 g Adsorbent und je 50 cm³ Lösung benutzt; dasselbe betrifft auch die Messungen für die übrigen Kunstseiden. Die Endkonzentration wurde etwa 5 Minuten nach dem Vermischen bestimmt. In einer besonderen Versuchsserie wurde festgestellt, dass sich das Gleichgewicht bereits nach einer viel kürzeren

---

[1]) ZEISE, loc. cit. [2]) Auch hier gestatten wir uns, der S. P. Bemberg A. G. unseren besten Dank auszusprechen.

Zeit einstellt — die Endkonzentration blieb von etwa 10 Sekunden bis 55 Minuten (Kristallviolett an Kupferseide) und in einem Falle (Methylenblau an Kupferseide) sogar während 24 Stunden nach dem Vermischen innerhalb des Versuchsfehlers konstant.

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen wurde für die Anfangskonzentration von 10^{-4} Mol im Liter (für Kristallviolett von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter) bis zum Sättigungszustand bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt, in denen die Bezeichnungen die gleiche Bedeutung haben wie früher.

Methylenblau.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$1{,}055 \cdot 10^{-4}$	$0{,}079 \cdot 10^{-4}$	3·12	
$1{,}32 \cdot 10^{-4}$	$0{,}132 \cdot 10^{-4}$	3·80	
$2{,}62 \cdot 10^{-4}$	$0{,}373 \cdot 10^{-4}$	7·18	Sättigungszustand
$5{,}29 \cdot 10^{-4}$	$2{,}94 \cdot 10^{-4}$	7·51	
$1{,}055 \cdot 10^{-3}$	$0{,}825 \cdot 10^{-3}$	7·35	

1 g Seide adsorbiert beim Sättigungszustand durchschnittlich 7·35 mg/g, woraus sich die Adsorptionsoberfläche zu 7·60 m^2/g berechnet.

Methylgrün.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
10^{-4}	$2{,}94 \cdot 10^{-5}$	4·198	
$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$0{,}48 \cdot 10^{-4}$	4·578	
$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$	7·610	
$5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}45 \cdot 10^{-4}$	9·247	Sättigungszustand
10^{-3}	$8{,}45 \cdot 10^{-4}$	9·247	

1 g Seide adsorbiert beim Sättigungszustand 9·247 mg/g, woraus sich die Adsorptionsoberfläche zu 7·51 m^2/g berechnet.

Kristallviolett.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$5{,}15 \cdot 10^{-5}$	$0{,}70 \cdot 10^{-5}$	2·54	
$1{,}03 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	4·73	
$1{,}29 \cdot 10^{-4}$	$3{,}34 \cdot 10^{-5}$	5·45	
$2{,}59 \cdot 10^{-4}$	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$	6·78	
$5{,}15 \cdot 10^{-4}$	$3{,}97 \cdot 10^{-4}$	6·72	Sättigungszustand
$1{,}03 \cdot 10^{-3}$	$9{,}14 \cdot 10^{-4}$	6·61	

1 g Seide adsorbiert beim Sättigungszustand durchschnittlich 6·703 mg/g, woraus sich die Adsorptionsoberfläche zu 6·13 m²/g berechnet.

Wie aus den nicht angeführten, auf Grund der obigen Zahlen dargestellten Zeichnungen ersichtlich ist, kann die Messungsgenauigkeit als befriedigend bezeichnet werden. Die Adsorptionsisothermen besitzen die übliche Form, die einzelnen Punkte weichen von den Kurven nicht bedeutend ab. In logarithmische Koordinaten eingetragen, sind die Isothermen der Theorie gemäss geradlinig.

Adsorption an Viscoseseide. Die benutzte Seide wurde in der Tomaschower Kunstseidefabrik unter Anwendung besonderer Massnahmen zwecks Erreichung von Fasern von möglichst rundem und gleichmässigem Querschnitt gesponnen[1]. Die Querschnitte besassen tatsächlich ziemlich reguläre Form, ohne Einwölbungen. Der Umfang der Faserquerschnitte wurde an einer 1200fach vergrösserten Zeichnung gemessen und variierte von 44 bis 62 μ; der Durchschnittswert für 20 Fasern betrug 53 μ. Der 120 Drs dicke Faden bestand aus 42 Elementarfasern. 1 g enthielt 75 m. Die Oberfläche von 1 m Elementarfaser betrug $53 \cdot 10^6\ \mu^2$, diejenige von 1 g Seide, d. h. die spezifische Oberfläche, $75 \cdot 42 \cdot 53 \cdot 10^6\ \mu^2 = 16{\cdot}7 \cdot 10^{10}\ \mu^2 = 0{\cdot}167\ m^2$.

Die Adsorptionswerte wurden wie bei Kohle nur für die Sättigungszustände unter Anwendung des Colorimeters bestimmt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Methylenblau.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$5 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}43 \cdot 10^{-4}$	11·41	
10^{-3}	$0{\cdot}536 \cdot 10^{-3}$	14·82	Sättigungszustand
$5 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}546 \cdot 10^{-3}$	14·53	

1 g Seide adsorbiert beim Sättigungszustand durchschnittlich 14·68 mg, was einer Adsorptionsoberfläche von 15·2 m²/g entspricht, da 1 mg Methylenblau die Oberfläche von 1·034 m² bedeckt.

[1] Der Firma Tomaschower Kunstseidefabrik A.G. sei hier herzlicher Dank für die gefällige Hilfe bei den mikroskopischen Messungen, sowie für die Lieferung speziell sorgfältig gesponnener Viscoseseide geäussert.

Methylgrün.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}271 \cdot 10^{-4}$	5·82	
10^{-3}	$0{\cdot}801 \cdot 10^{-3}$	11·85	Sättigungs-
$5 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}800 \cdot 10^{-3}$	11·90	zustand

1 g Seide adsorbiert beim Sättigungszustand durchschnittlich 11·87 mg, was einer Oberfläche von 9·64 m^2/g entspricht (1 mg Methylgrün bedeckt 0·812 m^2).

Kristallviolett.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$1{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}26 \cdot 10^{-4}$	5·66	
10^{-3}	$0{\cdot}75 \cdot 10^{-3}$	14·23	Sättigungs-
$5 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}74 \cdot 10^{-3}$	14·83	zustand

1 g Seide adsorbiert beim Sättigungszustand 14·53 mg, was einer Adsorptionsoberfläche von 13·28 m^2/g entspricht, da 1 mg Kristallviolett die Oberfläche von 0·914 m^2 bedeckt.

Adsorption an Acetatseide. Die benutzte Acetatseide stammte aus der Fabrique de Soie Artificielle de Tubise und wurde im wissenschaftlichen Laboratorium der Tomaschower Kunstseidefabrik mikroskopisch untersucht. Der Faden enthielt 30 Elementarfasern und war 120 Drs dick; 1 g entspricht einem 75 m langen Faden. Die Umfänge der Querschnitte wurden an einer Zeichnung im Massstab 1200 : 1 gemessen. Sie variierten von 73 bis 92·5 μ, der Durchschnittswert für 8 Faden betrug 80·5 μ. Daraus berechnet sich die Oberfläche von 1 m Elementarfaser zu $80{\cdot}5 \cdot 10^6\ \mu^2$, die spezifische Oberfläche zu $75 \cdot 30 \cdot 80{\cdot}5 \cdot 10^6\ \mu^2 = 0{\cdot}181\ m^2/g$. Die Faserquerschnitte waren teils rundlich, die meisten besassen jedoch unregelmässige, gelappte Form[1]). Überdies war der Durchschnittswert des Umfanges für nur 8 Fasern berechnet. Aus diesen Gründen muss der Wert der spezifischen Oberfläche als nur annähernd betrachtet werden.

Die Adsorption wurde nur beim Sättigungszustand gemessen. Da die Adsorption sehr gering war, wurden die Messungen, wie bei Diamant, unter Anwendung des Spektrophotometers ausgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen enthalten.

[1]) Vgl. A. Herzog, Die mikroskopische Untersuchung der Seide und Kunstseide, S. 149 und Fig. 24, Berlin 1924.

Methylgrün.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$5 \cdot 10^{-5}$	$4·75 \cdot 10^{-5}$	0·149	
10^{-4}	$0·943 \cdot 10^{-4}$	0·339	Sättigungs-
$1·25 \cdot 10^{-4}$	$1·185 \cdot 10^{-4}$	0·386	zustand

Die adsorbierte Menge betrug beim Sättigungszustand durchschnittlich 0·363 mg pro Gramm Seide, woraus sich die Adsorptionsoberfläche zu 0·295 m²/g berechnet, da 1 mg Methylgrün die Oberfläche von 0·812 m² bedeckt.

Methylenblau.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$5 \cdot 10^{-5}$	$4·31 \cdot 10^{-5}$	0·221	
10^{-4}	$0·902 \cdot 10^{-4}$	0·313	Sättigungs-
$1·25 \cdot 10^{-4}$	$1·155 \cdot 10^{-4}$	0·304	zustand

1 g Seide adsorbiert beim Sättigungszustand durchschnittlich 0·3085 mg Farbstoff, woraus sich die Adsorptionsoberfläche zu 0·319 m²/g berechnet, da 1 mg Methylenblau die Oberfläche von 1·034 m² bedeckt.

Kristallviolett.

c_0 Mol/Liter	c_n Mol/Liter	a mg/1 g Seide	
$5 \cdot 10^{-5}$	$4·64 \cdot 10^{-5}$	0·2056	
10^{-4}	$0·952 \cdot 10^{-4}$	0·2736	Sättigungs-
$1·25 \cdot 10^{-4}$	$1·196 \cdot 10^{-4}$	0·308	zustand

Die adsorbierte Menge betrug beim Sättigungszustand durchschnittlich 0·2908 mg/g, woraus sich die Adsorptionsoberfläche zu 0·266 m²/g berechnet, da 1 mg Kristallviolett die Oberfläche von 0·914 m² bedeckt.

Zusammenstellung der Ergebnisse für Seide.

Adsorbent	Spezifische Oberfläche			
	Mikroskopisch bestimmt	Bestimmt durch Adsorption von		
		Methylenblau	Methylgrün	Kristallviolett
Acetatseide . . .	0·181 m²	0·319 m²	0·295 m²	0·266 m²
Kupferseide . . .	0·254 „	7·597 „	7·51 „	6·13 „
Viscoseseide . .	0·167 „	15·20 „	9·64 „	13·28 „

Wie aus den angeführten Zahlen ersichtlich, ist das Verhalten verschiedenartiger Kunstseiden als Adsorbentien verschieden. Für die Acetatseide ist die mikroskopisch gemessene spezifische Oberfläche derselben Grössenordnung wie die Adsorptionsoberfläche. Im Falle der Kupferseide ist die Adsorptionsoberfläche je nach dem benutzten Farbstoff 24- bis 30mal grösser als die geometrische, wobei der grösste für Methylenblau erhaltene Wert mit demjenigen von Paneth übereinstimmt. Am stärksten werden die Farbstoffe von der Viscoseseide adsorbiert, für welche das Verhältnis der beiden Oberflächen von 58 bis 91 variiert. Für die von uns nicht untersuchte Nitroseide erhielt Paneth für dieses Verhältnis sogar den Wert 150 (1820 dm^2/g Adsorptionsoberfläche, während die geometrische 12 dm^2/g betrug).

Für die Acetatseide hat Paneth vollkommene Übereinstimmung der geometrischen und der Adsorptionsoberfläche festgestellt. Die in unseren Versuchen auftretende Differenz ist jedoch so unbedeutend, dass sie sich genügend durch Versuchsfehler bei der Bestimmung sowohl der Adsorptions- als auch insbesondere der geometrischen Oberfläche erklären lässt. Die an Acetatseide adsorbierten Farbstoffmengen sind so gering, dass die Versuchsfehler sogar bei Anwendung des Spektrophotometers beträchtliche Werte annehmen konnten. Mit noch grösserem Fehler kann der Wert der geometrisch bestimmten spezifischen Oberfläche behaftet sein. Wie bereits erwähnt, besitzen die Fasern aussergewöhnlich unregelmässige Querschnitte; es ist zu bezweifeln, ob diese Querschnitte für die gesamte Faserlänge die gleichen bleiben. Überdies kann der für nur 8 Fasern berechnete durchschnittliche Querschnittumfang einen zufälligen, von dem wahren abweichenden Wert besitzen.

Unter Berücksichtigung dieser Einwände ist die Übereinstimmung der beiden Oberflächenwerte als genügend für die Feststellung anzusehen, dass die Adsorptionsschicht an Acetatseide monomolekular ist.

Aus den oben angeführten Daten könnte man schliessen, dass die Dicke der Adsorptionsschicht für verschiedene Seidenarten von 1 bis 100 Moleküldurchmesser betragen könne. Dieser Schluss ist jedoch trotz der scheinbaren Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht richtig, und die Theorie der monomolekularen Schicht kann gemäss Langmuir, Perrin, Zeise, van der Grinten, Paneth u. a. aufrecht erhalten werden. Um die tatsächlichen Verhältnisse zu erklären, genügt die naheliegende Annahme, dass die Kupfer- und Viscoseseide eine

entwickelte innere Oberfläche aufweisen. Diese Annahme wird durch mikroskopische Untersuchung der angefärbten Fasern tatsächlich bestätigt. Der Querschnitt der Acetatseidefäden war schwach und nur an dessen Umfang angefärbt, diejenigen der Kupfer- und Viscoseseidefasern hingegen wiesen intensive Färbung der gesamten Oberfläche auf, was das Eindringen der Farbstoffe ins Innere der Fasern beweist. Als indirekten Beweis des Vorhandenseins der inneren Oberfläche kann auch die Tatsache gelten, dass die grössten Werte der Adsorptionsoberfläche in Übereinstimmung mit PANETH unter Anwendung von Methylenblau gefunden wurden. Dieser Farbstoff besitzt die kleinsten Moleküle unter den benutzten Substanzen und kann daher leichter ins Innere sogar feinster Poren eindringen[1]).

Diskussion der Ergebnisse.

Zwecks besserer Veranschaulichung seien sämtliche Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Adsorbent	Spezifische Oberfläche in m^2				Adsorptionsoberfläche / Geometrische Oberfläche
	Mikroskopisch bestimmt	Bestimmt durch Adsorption von			
		Methylenblau	Methylgrün	Kristallviolett	
Diamant	3·053	3·806	—	—	etwa 1
Kohle	2·36 bis 7·32	807	471	444·5	„ 100
Kupferseide	0·254	7·597	7·51	6·13	24 bis 30
Viscoseseide	0·167	15·2	9·64	13·28	58 „ 91
Acetatseide	0·181	0·319	0·295	0·266	etwa 1

Unter Berücksichtigung der möglichen Versuchsfehler ist die Übereinstimmung der durch geometrische und Adsorptionsmessungen bestimmten Werte der spezifischen Oberfläche bei Diamant und bei Acetatseide festzustellen. An Diamant war, infolge seiner kompakten Kristallstruktur, die das Vorhandensein einer inneren Oberfläche ausschliesst, im voraus die Monomolekularität der Adsorptionsschicht zu erwarten. Dies ist durch die Untersuchungen von PANETH[2]) festgestellt und in der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Die Kohle adsorbiert infolge ihrer höchst entwickelten inneren Oberfläche, deren Vorhandensein auch mittels anderer Methoden (die Berechnung von GUSTAVER[3])) festgestellt wurde, eine 100fache Menge

[1]) ZEISE, loc. cit. [2]) PANETH, loc. cit. [3]) GUSTAVER, loc. cit.

Farbstoff im Vergleich zu der einer monomolekularen Schicht an der geometrischen Oberfläche entsprechenden. Daraus folgt, dass die „freie Oberfläche" der Kohle die geometrische um das 100fache übertrifft.

Im Falle der Acetatseide entsteht ebenfalls eine monomolekulare Adsorptionsschicht; die scheinbare Polymolekularität der an der Viscose- und Kupferseide adsorbierten Schichten ist auf das Eindringen der Farbstoffe ins Innere der Adsorbentien zurückzuführen.

Aus den oben erwähnten Untersuchungen von VAN DER GRINTEN (Adsorption von Methylviolett an der geometrisch definierten Oberfläche von Glasplatten), von PANETH (Adsorption von Methylenblau an Diamant und Kunstseide) u. a., wie auch aus experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist zu schliessen, dass die Theorie der monomolekularen Adsorptionsschicht mit den Tatsachen in Übereinstimmung steht, wenigstens in den angeführten Fällen. Nach LANGMUIR ist der Bereich der Adsorptionskräfte im Falle der Adsorption aus Lösungen von gleicher Grössenordnung wie für Gase; die eben erwähnten Befunde werden diese Annahme wohl bekräftigen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Adsorption von Methylgrün, Methylenblau und Kristallviolett an Diamant, Kohle und an Acetat-, Kupfer- und Viscoseseide untersucht. Für die Bestimmung der Konzentrationen der Farbstoffe nach der Adsorption wurde das Colorimeter und das Spektrophotometer benutzt.

In Übereinstimmung mit PANETH wurde das Auftreten monomolekularer Adsorptionsschichten an Diamant und Acetatseide festgestellt. Die scheinbare Polymolekularität der Adsorptionsschichten an den übrigen Adsorbentien lässt sich durch die Entwicklung ihrer inneren Oberfläche erklären, die die geometrische Oberfläche mehrfach übertrifft.

Warschau, Laborat. f. physikal. Chemie d. Freien Universität Polens und Laborat. f. Kolloidchemie d. Gesellschaft der Wissenschaften.

Verdünnungswärmen und einige andere thermochemische Daten von 2-1-wertigen Salzen. III.

$Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° C.

Von

H. Hammerschmid und E. Lange.

36. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen[1]).

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 5. 32.)

Analog früheren Arbeiten wurden die Verdünnungswärmen von $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ bei 15° unterhalb 0·1 mol. bestimmt. Hieraus wurden einerseits die interpolierten V_m- und Φ_m-Werte bei 15° ermittelt und unter Einbeziehung der entsprechenden, früher bei 25° gemessenen V_m- und Φ_m-Werte die scheinbaren und partiellen relativen molaren Wärmekapazitäten $[(\zeta_2-\zeta_2^0)$, $(c_{p_1}-c_{H_2O})$ und $(c_{p_2}-c_{p_2^0})]$ für 20° berechnet. Die nach dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz berechneten theoretischen Werte sollten nicht individuell sein, ferner proportional $m^{1/2}$ $[V_m$, $(\zeta_2-\zeta_2^0)$, $(c_{p_2}-c_{p_2^0})]$ bzw. $m^{3/2}$ $(\Phi_m$, $c_{p_1}-c_{H_2O})$ ansteigen. Während die gefundenen V_m und Φ_m nur in sehr grosser Verdünnung ähnliche Proportionalität aufweisen und in wenig höheren Konzentrationen wesentlich davon abweichen, entsprechen $(\zeta_2-\zeta_2^0)$, $(c_{p_1}-c_{H_2O})$ und $(c_{p_2}-c_{p_2^0})$ bis zu 0·1 mol. näherungsweise der theoretischen Konzentrationsabhängigkeit. Alle Werte sind aber, wie schon bei den früher gemessenen Nitraten, im Gegensatz zur Grenzgesetzforderung, deutlich individuell.

Zum Schluss werden die thermodynamischen Resteffekte $\mathfrak{w}$, $\mathfrak{t}$, $T\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}$ besprochen; und zwar werden die gesamten idealen und realen Resteffekte am Beispiel des $Ba(NO_3)_2$ in graphischer Darstellung veranschaulicht. Schliesslich werden die durch interionische Kräfte und Assoziationseffekte erklärbaren „realen" Resteffekte $\mathfrak{w}$, $\mathfrak{t}_r$, $T\mathfrak{s}_r$ und $\mathfrak{s}_r$ für die drei Salze bei 15° und 25° graphisch dargestellt. Hiervon erweisen sich die aus den genaueren $\mathfrak{w}$-Werten und den weniger genauen $\mathfrak{t}_r$-Werten erhaltenen $T\mathfrak{s}_r$- bzw. $\mathfrak{s}_r$-Kurven als deutlicher individuell abgestuft als die $\mathfrak{w}$- und $\mathfrak{t}_r$-Werte, so dass sie vielleicht für theoretische Diskussionen eine besonders geeignete Grundlage darstellen. Zum Schluss ist eine solche qualitative Diskussion, ausgehend von den verschiedenen denkbaren Teilprozessen beim Verdünnungsvorgang, durchgeführt worden.

---

[1]) Frühere Mitteilungen Nr. 1 bis 33 in Nr. 33: E. Lange und H. Streeck, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 1. 1931. Nr. 34: E. Lange, Chemistry at the Centenary Meeting of the British Association 1931, S. 73. Nr. 35: A. L. Robinson, J. Am. chem. Soc. **54**, 1311. 1932.

A. Problemstellung.

Bei den vor einiger Zeit veröffentlichten Verdünnungswärmen einiger unsymmetrischer Salze bei 25°[1]) hatten sich die Nitrate ähnlich den zwei bisher auch bei 25° gemessenen Salzen $NaNO_3$[2]) und KNO_3[3]) durch auffallend grosse individuelle Unterschiede vor den anderen Salzen ausgezeichnet. Nach den Erfahrungen beim KNO_3 (12·5°)[3]) war zu erwarten, dass diese Individualitäten, die vom theoretischen Gesichtspunkt aus von besonderem Interesse sein dürften, bei tieferer Temperatur noch zunehmen würden.

Es wurde daher und auch aus anderen Gründen die Bestimmung der Verdünnungswärmen für $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ bei 15° in Angriff genommen, über welche Resultate kurz berichtet werden soll.

B. Messungen.

Die Präparate waren dieselben wie bei den Messungen bei 25°[4]), die Herstellung und Prüfung der Lösungen geschah in gleicher Weise wie früher.

Tabelle 1. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\, m_{End}}$ von $Mg(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° C.

Präparat: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		Verdünnungsverhältnisse	
Zur Analyse (de Haën) Schwefelsäure-frei	Mol. Gew. 256·3	Inhalt der Pipetten (cm³): $P_L = 23·71 \pm 0·02$ $P_R = 23·92 \pm 0·02$	Inhalt der Calorimeterhälften (einschl. Pipetten) (cm³): $K_L = 900 \pm 2$ $K_R = 910 \pm 2$

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen cal/Mol Salz				Mittelwert cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}					
0·0125	0·000329	+ 136	+ 138	+ 137	+ 141	+ 138
	0·000650	+ 122	—	+ 124	+ 127	+ 124
0·0250	0·000656	+ 169	+ 168	+ 170		+ 169
	0·00131	+ 154	+ 151	+ 154		+ 153
0·05	0·00131	+ 196	+ 200			+ 198
	0·00260	+ 173	+ 177			+ 175
0·1	0·00263	+ 220	+ 222	+ 220	+ 219	+ 220
	0·0053	+ 190	+ 193	+ 190	+ 190	+ 191

[1]) Nr. 29 und Nr. 33. [2]) Nr. 19. [3]) Nr. 27. [4]) Nr. 33.

Die bei allen Versuchen gleichen Volumenverhältnisse in dem schon in den früheren Arbeiten beschriebenen Calorimeter sind am Kopf der Tabelle 1 angegeben.

Die Messresultate sind in den Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt und in üblicher Weise zur Aufstellung der interpolierten Werte V_m und Φ_m benutzt worden (Tabelle 4 bis 6). Diese Werte sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Die Fehlergrenzen der Messergebnisse sind ungefähr die gleichen wie früher bei $Mg(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$, vielleicht 1·5 mal höher.

Tabelle 2. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\,m_{End}}$ von $Sr(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° C. Verdünnungsverhältnisse wie bei Tabelle 1.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen cal/Mol Salz		Mittelwert cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}			
0·00625	0·000165	+ 65	+ 65	+ 65
	0·000325	+ 58	+ 55	+ 57
0·0125	0·000329	+ 68	+ 68	+ 68
	0·000650	+ 56·7	+ 62	+ 59
0·025	0·000656	+ 55	+ 55	+ 55
	0·0013	+ 41	+ 41	+ 41
0·050	0·0013	+ 5		+ 5
	0·0026	− 9		− 9
0·1	0·0026₃	− 96	− 96	− 96
	0·0052	− 111	− 110	− 111

Tabelle 3. Gemessene Verdünnungswärmen $V_{m_{Anf}\,m_{End}}$ von $Ba(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° C. Verdünnungsverhältnisse wie bei Tabelle 1.

Konzentration in Mol/Liter		Einzelmessungen cal/Mol Salz			Mittelwert cal/Mol Salz
m_{Anf}	m_{End}				
0·0125	0·000329	− 52	− 48	− 49	− 50
	0·000650	—	− 53	− 53	− 53
0·0250	0·000656	− 137	− 138	− 139	− 138
	0·00131	− 142	—	− 145	− 143
0·05	0·00131	− 297	− 300	− 295	− 297
	0·0026	− 295	—	− 290	− 292
0·1	0·00263	− 559	− 555	− 550	− 555
	0·0052	− 550	− 540	− 540	− 543

Tabelle 4. V_m- und Φ_m-Werte für $Mg(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° und 25° C[1])

Konzentration in $\sqrt{\frac{\text{Mol Salz}}{\text{Liter Lösung}}}$	$100\,\frac{n_2}{n_1}$	$V_m = L_0 - \Lambda_m - \frac{n_1}{n_2}\,\Phi_m$ in cal/Mol Salz		$\mathfrak{w}_1 = -\Phi_m$ in 10^{-3} cal/Mol H_2O		$\mathfrak{w}_2 = L_0 - \Lambda_m = V_m + \frac{n_1}{n_2}\,\Phi_m$ in cal/Mol Salz	
		15°	25°	15°	25°	15°	25°
0·01	0·00018	+ 17	19·3	− 0·0157	− 0·017	+ 25·7	+ 28·8
0·03	0·00162	+ 51·5	57·9	− 0·415	− 0·471	77·1	86·8
0·05	0·0045	84	96·3	− 1·79	− 2·14	123·8	143·8
0·07	0·00883	114	133	− 4·64	− 5·51	166·7	195·3
0·10	0·0180	154	183	− 10·9	− 13·7	214·5	258·7
0·12	0·0259	177	211	− 17	− 21·1	242·7	292
0·15	0·0406	207	249	− 27·5	− 34·4	275	333·5
0·17	0·0521	224	270	− 35·5	− 45·3	292	357
0·20	0·0722	246	299	− 50	− 64·4	315	388
0·255	0·118	279	343	− 77	− 109	344	435·5
0·315	0·180	304	381	− 99	− 154	359	467

Tabelle 5. V_m- und Φ_m-Werte für $Sr(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° und 25° C[1])

Konzentration in $\sqrt{\frac{\text{Mol Salz}}{\text{Liter Lösung}}}$	$100\,\frac{n_1}{n_2}$	$V_m = L_0 - \Lambda_m - \frac{n_1}{n_2}\,\Phi_m$ in cal/Mol Salz		$\mathfrak{w}_1 = -\Phi_m$ in 10^{-3} cal/Mol H_2O		$\mathfrak{w}_2 = L_0 - \Lambda_m = V_m + \frac{n_1}{n_2}\,\Phi_m$ in cal/Mol Salz	
		15°	25°	15°	25°	15°	25°
0·01	0·00018	+ 17	+ 18	− 0·0149	− 0·016	+ 23·3	+ 26·9
0·03	0·00162	47	51·8	− 0·317	− 0·385	66·6	75·4
0·05	0·0045	68	81·3	− 0·95	− 1·54	89·1	115·5
0·07	0·00883	82	106	− 1·85	− 3·44	103	145
0·10	0·0180	96	135	− 2·55	− 7·22	110	175
0·12	0·0259	99·5	148	− 1·36	− 9·05	105	183
0·15	0·0406	96·5	161	+ 8·5	− 7·62	75	180
0·17	0·0521	89	164	+ 19·5	− 3·55	51·6	171
0·20	0·0722	73	164	+ 43	+ 5·79	+ 13·4	156
0·255	0·118	+ 34	152	+ 127·5	+ 57	− 74	103·7
0·315	0·180	− 26	+ 120	+ 319	+ 191	− 198	+ 14

Tabelle 6. V_m- und Φ_m-Werte für $Ba(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° und 25° C[1])

Konzentration in $\sqrt{\frac{\text{Mol Salz}}{\text{Liter Lösung}}}$	$100\,\frac{n_1}{n_2}$	$V_m = L_0 - \Lambda_m - \frac{n_1}{n_2}\,\Phi_m$ in cal/Mol Salz		$\mathfrak{w}_1 = -\Phi_m$ in 10^{-3} cal/Mol H_2O		$\mathfrak{w}_2 = L_0 - \Lambda_m = V_m + \frac{n_1}{n_2}\,\Phi_m$ in cal/Mol Salz	
		15°	25°	15°	25°	15°	25°
0·01	0·00018	10	16	− 0·009	− 0·014	17	23·8
0·03	0·00162	27	44·4	− 0·085	− 0·276	31	61·3
0·05	0·0045	24	60·6	+ 0·450	− 0·598	+ 14	73·9
0·07	0·00883	+ 12·5	67·2	+ 2·15	− 0·403	− 10·9	71·8
0·10	0·0180	− 16·5	60·5	+ 10·85	+ 5·06	− 76·8	32·5
0·12	0·0259	− 44	45·8	+ 25	+ 13·9	− 140·5	− 7·7
0·15	0·0406	− 98	+ 15·3	+ 60	+ 34·8	− 246	− 70·2
0·17	0·0521	− 139	− 9·2	+ 95	+ 58·2	− 321	− 120·5
0·20	0·0722	− 207	− 51·3	172	108	− 445	− 201
0·255	0·118	− 347	− 143	420	274	− 703	− 376
0·315	0·180	− 529	− 261	890	602	− 1024	− 596

[1]) Für 25° entnommen aus Nr. 33.

und andere daraus berechnete thermochemische Daten.

Mittelwerte für 20°			
$\frac{dV_m}{dT} = \zeta_2 - \zeta_2^0$ in cal (Mol Salz)$^{-1}$ Grad^{-1}	$\frac{d\mathfrak{w}_1}{dT} = c_{p_1} - c_{H_2O}$ in 10^{-3} cal (Mol H_2O)$^{-1}$ Grad^{-1}	$c_{p_1} = c_{H_2O} + \frac{d\mathfrak{w}_1}{dT}$ in cal (Mol H_2O)$^{-1}$ Grad^{-1}	$\frac{d\mathfrak{w}_2}{dT} = c_{p_2} - c_{p_2}^0$ in cal (Mol Salz)$^{-1}$ Grad^{-1}
0·23	− 0·00013	17·998	0·31
0·64	− 0·0056	17·998	0·97
1·23	− 0·035	17·998	2·0
1·9	− 0·087	17·998	2·86
2·9	− 0·28	17·998	4·4
3·4	− 0·41	18·998	4·9
4·2	− 0·64	17·997	5·85
4·6	− 0·98	17·997	6·5
5·3	− 1·44	17·997	7·3
6·4	− 3·2	17·995	9·1
7·7	− 5·6	17·992	10·8

und andere daraus berechnete thermochemische Daten.

Mittelwerte für 20°			
$\frac{dV_m}{dT} = \zeta_2 - \zeta_2^0$ in cal (Mol Salz)$^{-1}$ Grad^{-1}	$\frac{d\mathfrak{w}_1}{dT} = c_{p_1} - c_{H_2O}$ in 10^{-3} cal (Mol H_2O)$^{-1}$ Grad^{-1}	$c_{p_1} = c_{H_2O} + \frac{d\mathfrak{w}_1}{dT}$ in cal (Mol H_2O)$^{-1}$ Grad^{-1}	$\frac{d\mathfrak{w}_2}{dT} = c_{p_2} - c_{p_2}^0$ in cal (Mol Salz)$^{-1}$ Grad^{-1}
0·1	− 0·0001	17·998	0·36
0·48	− 0·0068	17·998	0·88
1·33	− 0·059	17·998	2·64
2·4	− 0·159	17·998	4·2
3·9	− 0·467	17·998	6·5
4·85	− 0·769	17·997	7·8
6·5	− 1·61	15·996	10·5
7·5	− 2·31	17·996	11·9
9·1	− 3·72	17·994	14·3
11·8	− 7·05	17·991	17·8
14·6	− 12·8	17·985	21·2

und andere daraus berechnete thermochemische Daten.

Mittelwerte für 20°			
$\frac{dV_m}{dT} = \zeta_2 = \zeta_0^2$ in cal (Mol Salz)$^{-1}$ Grad^{-1}	$\frac{d\mathfrak{w}_1}{dT} = c_{p_1} - c_{H_2O}$ in 10^{-3} cal (Mol H_2O)$^{-1}$ Grad^{-1}	$c_{p_1} = c_{H_2O} + \frac{d\mathfrak{w}_1}{dT}$ in cal (Mol H_2O)$^{-1}$ Grad^{-1}	$\frac{d\mathfrak{w}_2}{dT} = c_{p_2} - c_{p_2}^0$ in cal (Mol Salz)$^{-1}$ Grad^{-1}
0·6	− 0·0005	17·998	0·7
1·7	− 0·0191	17·998	3·0
3·66	− 0·105	17·998	6·0
5·47	− 0·255	17·998	8·2
7·7	− 0·579	17·998	10·9
9·0	− 1·11	17·997	13·3
11·3	− 2·52	17·995	17·6
13·0	− 3·68	17·994	20·0
15·6	− 6·4	17·992	24·3
20·4	− 14·6	17·983	32·7
26·8	− 28·8	17·968	42·8

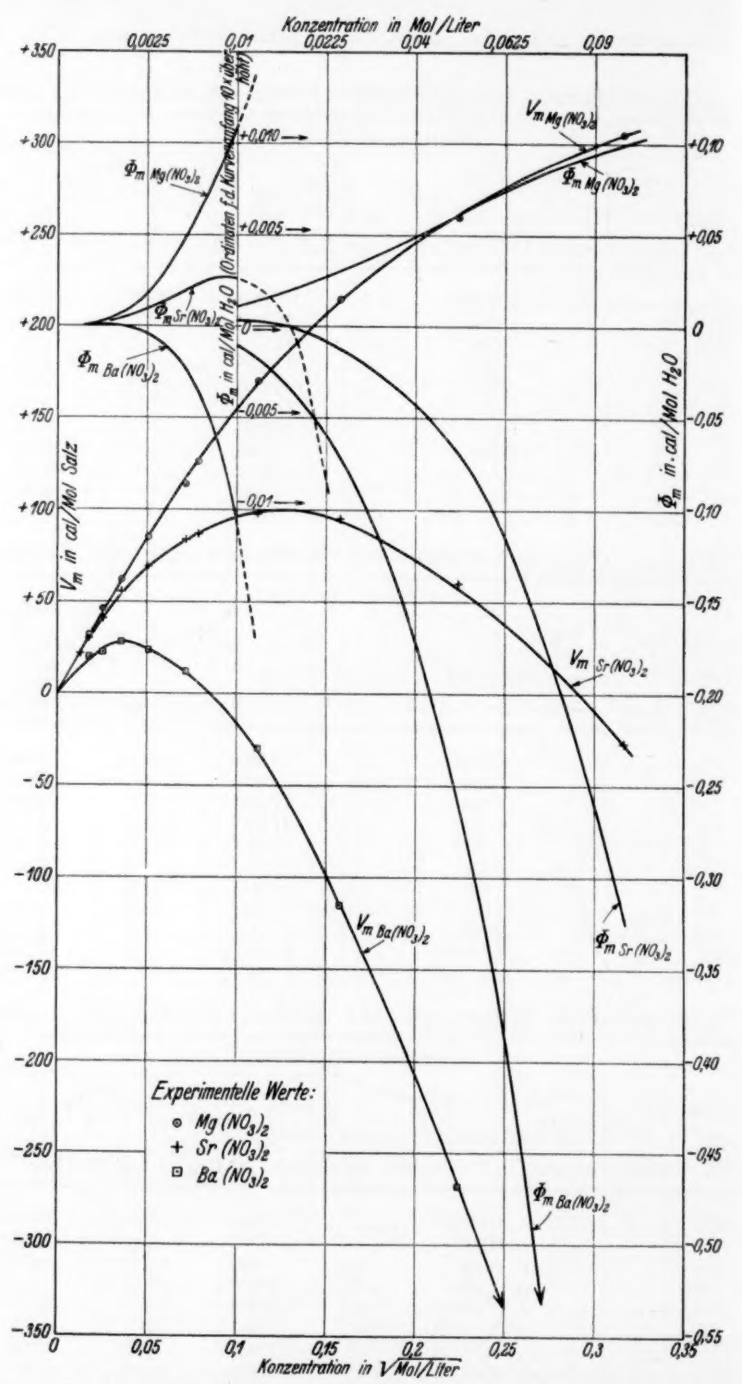


Fig. 1. Integrale und differentiale Verdünnungswärmen von $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ bei 15° C.

C. Allgemeine thermodynamische Zusammenhänge von V_m mit einigen anderen daraus ermittelbaren Grössen.

Um aus den zunächst gegebenen V_m-Werten die unten definierten thermodynamischen Grössen ζ_2, c_{p_1}, c_{p_2} zu berechnen, seien die bekannten einschlägigen thermodynamischen Zusammenhänge im Überblick angeführt. Die Konzentration wird angegeben durch die Indices m in Mol Salz pro Liter Lösung bzw. durch das Verhältnis der Anzahl Mole n_1 des Lösungsmittels und der Anzahl Mole n_2 des Gelösten. Zwischen den den Ausgangspunkt bildenden Grössen

V_m = integrale Verdünnungswärme in cal/Mol Salz,
Φ_m = differentiale Verdünnungswärme in cal/Mol H_2O,
L_m = integrale Lösungswärme in cal/Mol Salz,
Λ_m = differentiale Lösungswärme in cal/Mol Salz,

den von W. Schottky [1]) bzw. Lewis [2]) verwendeten Grössen

$\mathfrak{w}_1 = w_1 - w^1 = \overline{L}_1 = -\Phi_m$, dem relativen partiellen molaren Wärmeinhalt des Lösungsmittels,

$\mathfrak{w}_2 = w_2 - w^2 = \overline{L}_2$, dem relativen partiellen molaren Wärmeinhalt des Gelösten,

und dem scheinbaren molaren Wärmeinhalt des Gelösten

$$\varphi_2 = \frac{W - n_1 w^1}{n_2}; \quad \varphi_2^0 = \frac{W_0 - n_1 w^1}{n_2}$$

bestehen die folgenden Beziehungen:

$$\Lambda_m = L_m + m\frac{dL_m}{dm} = L_m - m\frac{dV_m}{dm}, \tag{1}$$

$$\Lambda_m = L_m - \frac{n_1}{n_2}\Phi_m. \tag{2}$$

Daraus folgt:

$$\Phi_m = -\mathfrak{w}_1 = m\frac{n_2}{n_1}\frac{dV_m}{dm}. \tag{3}$$

Ferner ist:

$$V_m = \frac{n_1}{n_2}\mathfrak{w}_1 + \mathfrak{w}_2 = -\frac{n_1}{n_2}\Phi_m + \mathfrak{w}_2 = \varphi_2 - \varphi_2^0\ ^{3)}. \tag{4}$$

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärmen V_m kann man mit den nachfolgenden Formeln Ausdrücke für die relativen molaren Wärmekapazitäten der Stoffe 1 (Lösungsmittel) und 2 (Gelöstes) in Lösungen gewinnen.

---

[1]) W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929. H. Ulich, Thermodynamik, Dresden und Leipzig 1930. [2]) G. N. Lewis, M. Randall und O. Redlich, Thermodynamik, Wien 1927. [3]) Siehe auch Nr. 15.

Die relative scheinbare molare Wärmekapazität des Salzes[1]) ist:

$$\zeta_2 - \zeta_2^0 = \frac{d(\varphi_2 - \varphi_2^0)}{dT} = \frac{dV_m}{dT}. \quad (5)$$

Die relative partielle molare Wärmekapazität des Wassers erhält man nach:

$$c_{p_1} - c_{H_2O} = \frac{d\mathfrak{w}_1}{dT} = \frac{d(w_1 - w_1)}{dT} = -\frac{d\Phi_m}{dT} = -m\frac{n_2}{n_1}\frac{d^2 V_m}{dm\,dT}. \quad (6)$$

Die partielle molare Wärmekapazität des Salzes c_{p_2} ergibt sich, in Kombination mit $c_{p_2}^0$, aus (4) und (3) zu:

$$c_{p_2} - c_{p_2}^0 = c_{p_2} - \zeta_2^0 = \frac{d\mathfrak{w}_2}{dT} = \frac{dV_m}{dT} + m \cdot \frac{d^2 V_m}{dm\,dT} \quad (7)$$

und in Kombination mit der Molwärme des festen Salzes c_{Salz} in folgender Weise:

$$c_{\mathrm{Salz}} - c_{p_2} = \frac{d\Lambda_m}{dT} = \frac{dL_m}{dT} - \frac{n_1}{n_2}\frac{d\Phi_m}{dT} = \frac{dL_0}{dT} - \frac{dV_m}{dT} - m\frac{d^2 V_m}{dm\,dT}. \quad (8)$$

D. Der Verlauf der aus V_m ermittelten Wärmekapazitäten in den untersuchten Lösungen.

Nach den Beziehungen (5), (6) und (7) erhält man aus dem gemessenen $\frac{dV_m}{dT}$ die in Tabelle 4 bis 6 zusammengestellten Werte für die Konzentrationsabhängigkeit der Wärmekapazitäten $\zeta_2 - \zeta_2^0$, $c_{p_1} - c_{H_2O}$ und $c_{p_2} - c_{p_2}^0$ (Fig. 2 und 3).

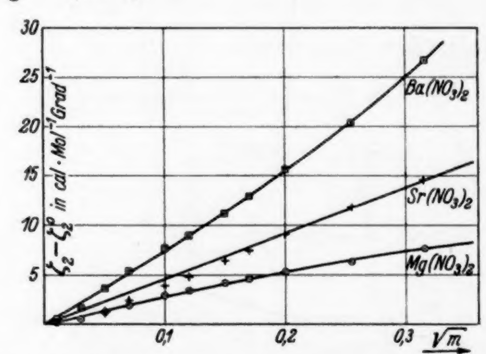


Fig. 2. Relative scheinbare molare Wärmekapazitäten von $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ bei 20° C.

Zu einer Abschätzung der Absolutwerte von c_{p_2} gelangt man für $Ba(NO_3)_2$, wenn man einen von Rossini[2]) angegebenen Wert $c_{p_2}^0 = \zeta_2^0 = -70$ cal Mol⁻¹Grad⁻¹ für $BaCl_2$ bei 25° mit dem in der gleichen

[1]) Siehe auch Nr. 15. [2]) F. D. Rossini, Bur. Stand. J. Res. 4, 313. 1930.

Arbeit angegebenen Temperaturkoeffizienten auf 20° umrechnet und das Resultat $c^0_{p_2} = -74$ cal Mol^{-1}Grad^{-1} mit der aus unserer früheren Arbeit[1]) folgenden Differenz:

$$2\,c^0_{p_{NO_3'}} - 2\,c^0_{p_{Cl'}} = 2\,c^0_{p_{KNO_3}} - 2\,c^0_{p_{KCl}} = 2{\cdot}3 \qquad (9)$$

kombiniert. Das Resultat $c^0_{p\,Ba(NO_3)_2} = -71{\cdot}7$ cal Mol^{-1}Grad^{-1} stellt zugleich den Wert $\zeta^0_{Ba(NO_3)_2}$ dar und würde die Absolutwerte c_{p_2} und ζ_2 auch bei den übrigen Konzentrationen mit den in Tabelle 6 angegebenen Differenzen $c_{p_2} - c^0_{p_2}$ und $\zeta_2 - \zeta^0_2$ ermitteln lassen.

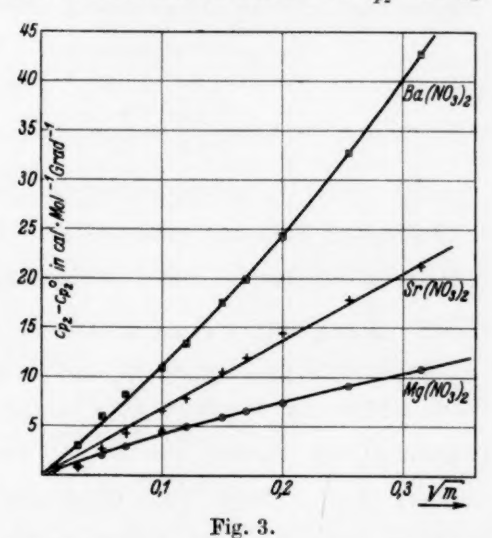


Fig. 3.
Relative partielle molare Wärmekapazitäten von $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ bei 20° C.

Aus einer von MARIGNAC[2]), allerdings bei 18° C, gemessenen spezifischen Wärme $c_L = 0{\cdot}9294$ einer 0·277 norm. $Ba(NO_3)_2$-Lösung lässt sich in einfacher Weise das zugehörige $\zeta^{0{\cdot}277}_{Ba(NO_3)_2} = -7{\cdot}9$ cal Mol^{-1} Grad^{-1} berechnen. Dieser Wert ist von dem entsprechenden Wert $\zeta^{0{\cdot}277}_{Ba(NO_3)_2} = -21$ unserer obigen Kurve um 13 cal verschieden. Bereits ein wohl nicht unwahrscheinlicher Fehler von $+3^0/_{00}$ in dem Wert von MARIGNAC würde aber einen befriedigend übereinstimmenden Wert von -21 statt $-7{\cdot}9$ herbeiführen.

E. Besprechung der Ergebnisse auf Grund des DEBYEschen Grenzgesetzes.

Die Theorie von DEBYE-HÜCKEL ergibt in ihrer genaueren Auswertung für die Verdünnungswärme V_m Ausdrücke, deren Ableitungen nach T bzw. zweite Ableitungen nach m, T zur Gewinnung von Formeln für $\zeta_2 - \zeta^0_2$, $c_{p_1} - c_{H_2O}$ und $c_{p_2} - c^0_{p_2}$ [im Sinne von (5), (6) und (7)] verhältnismässig verwickelt wären. Wir wollen uns daher bei der

---

[1]) Nr. 27. [2]) C. MARIGNAC, Arch. Sci. phys. et nat. 55, 113. 1876.

Besprechung der vorliegenden Ergebnisse vereinfachend auf das Grenzgesetz beschränken, nach welchem

$$V_m = -\frac{0{\cdot}239}{10^7}\,\frac{N^{3/2}\varepsilon^3}{D^{3/2}T^{1/2}}\sqrt{\frac{\pi}{1000k}}\,(\Sigma \nu_i z_i^2)^{3/2}\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right)\sqrt{m}\ \text{cal/Mol Salz} \quad (10)$$

ist. In dieser Formel wird, wie GATTY[1]) und SCATCHARD[2]) gezeigt haben, die thermische Volumenausdehnung der Lösungen nicht berücksichtigt. Unter Mitbeachtung derselben lautet die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} V_m = -\frac{0{\cdot}239}{10^7}\,\frac{N^{3/2}\varepsilon^3}{D^{3/2}T^{1/2}}\sqrt{\frac{\pi}{1000\,k}}\,(\Sigma \nu_i z_i^2)^{3/2} \\ \cdot\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}+\frac{T}{3v}\frac{dv}{dT}\right)\sqrt{m}\ \text{cal/Mol Salz,} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

die sich von (11) um das individuelle Glied $\frac{T}{3v}\frac{dv}{dT}$ in der sonst nicht individuellen Klammer unterscheidet. Die Grösse dieses Gliedes ist nach den entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten $\frac{1}{v}\cdot\frac{dv}{dT}$ für 0·1 norm. Li_2SO_4 und 0·1 norm. Cs_2SO_4 bei 25° $\frac{T}{3v}\frac{dv}{dT} = 0{\cdot}0246$ bzw. 0·0281, für 0·1 norm. $Mg(NO_3)_2$ und 0·1 norm. $Sr(NO_3)_2$ bei 20° 0·0258 bzw. 0·0198. Im Vergleich dazu beträgt bei 25° bzw. 20° unter Verwendung von Werten für D, $\frac{dD}{dT}$ nach WYMAN[3]) $\left(1+\frac{T}{D}\cdot\frac{dD}{dT}\right) =$ $-0{\cdot}371$ bzw. $-0{\cdot}342$. Der Anteil von $\frac{T}{3v}\cdot\frac{dv}{dT}$ entspricht also bei wässerigen Lösungen nur etwa 7%. Die nach (10) und (11) für 1-2-wertige Salze berechneten V_m-Werte, bei denen mit genügender Annäherung der Wert $\frac{T}{3v}\frac{dv}{dT}$ für alle Salze und Konzentrationen gleich $2\cdot10^{-4}$ gesetzt wurde, sowie die experimentellen, aus der Anfangsneigung in sehr grosser Verdünnung entnommenen Werte sind in Tabelle 7 gegenübergestellt.

Vergleicht man die tatsächlich beobachteten Unterschiede in den V_m-Werten, nach denen die einzelnen Nitrate eine gegenüber den anderen Salzen besonders starke Streuung bis 60% aufweisen, so sieht man, dass die nach dem Grenzgesetz auf Grund der Individualität von $\frac{T}{3v}\frac{dv}{dT}$ u. U. möglichen Unterschiede von 1 bis 2% bei weitem nicht zur Erklärung ausreichen. Abgesehen davon gibt aber das Grenzgesetz

[1]) O. GATTY, Phil. Mag. **11**, 1082. 1931. [2]) G. SCATCHARD, J. Am. chem. Soc. **53**, 2037. 1931. [3]) J. WYMAN jr., Physic. Rev. **35**, 623. 1930.

Tabelle 7.

Theoretischer und gemessener Anfangsverlauf der V_m-Werte.

	15°	25°
Theoretische Werte:		
Nach (10)	2129 $m^{1/2}$	2658 $m^{1/2}$
Nach (11)	2007 $m^{1/2}$	2443 $m^{1/2}$
Experimentelle Werte:		
$Mg(NO_3)_2$	1700 $m^{1/2}$	1930 $m^{1/2}$
$Sr(NO_3)_2$	1600 $m^{1/2}$	1800 $m^{1/2}$
$Ba(NO_3)_2$	1000 $m^{1/2}$	1600 $m^{1/2}$

die Grössenordnung und die in sehr grosser Verdünnung näherungsweise gefundene Proportionalität mit $m^{1/2}$ von V_m wieder.

Die entsprechenden theoretischen Formeln für Φ_m, $\zeta_2-\zeta_2^0$, $c_{p_1}-c_{H_2O}$ und $c_{p_2}-c_{p_2}^0$ erhält man, wenn man V_m nach (11) in (3), (5), (6) und (7) einsetzt. Dabei kann man für den Molenbruch $\frac{n_2}{n_1}$ in den vorliegenden verdünnten Lösungen mit hinreichender Annäherung $\frac{m}{55\cdot51}$ setzen.

So ergibt sich für Φ_m aus (3) durch Differentiation nach m:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_m = -\frac{0\cdot239}{10^7}\,\frac{1}{2\cdot55\cdot51}\,\frac{N^{3/2}\varepsilon^3}{D^{3/2}T^{1/2}}\sqrt{\frac{\pi}{1000\,k}}\,(\Sigma\,\nu_i z_i^2)^{3/2}\\ \cdot\left[1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}+\frac{T}{3\,v}\frac{dv}{dT}\right]m^{3/2}\ \text{cal/Mol}\ H_2O\end{aligned}\right\}\tag{12}$$

oder

$$\Phi_m=\frac{V_m}{111}\,m\ \text{cal/Mol}\ H_2O.\tag{12 a}$$

Aus (5) folgt:

$$\left.\begin{aligned}\zeta_2-\zeta_2^0=\frac{dV_m}{dT}=\frac{0\cdot239}{10^7}\,\frac{N^{3/2}\varepsilon^3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{1000\,k}}\,(\Sigma\,\nu_i z_i^2)^{3/2}\,\frac{1}{(T\cdot D)^{3/2}}\\ \cdot f(T,D)\,\sqrt{m}\ \text{cal (Mol Salz)}^{-1}\,\text{Grad}^{-1},\end{aligned}\right\}\tag{13}$$

wobei unter der Annahme $\frac{d^2v}{dT^2}=0$,

$$\left.\begin{aligned}f(D,T)=1+2\frac{T}{D}\cdot\frac{dD}{dT}+5\left(\frac{T}{D}\cdot\frac{dD}{dT}\right)^2-2\frac{T^2}{D}\frac{d^2D}{dT^2}\\ +\frac{T}{v}\frac{dv}{dT}\left[\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}-\frac{1}{3}+\frac{2}{3}\frac{T}{v}\frac{dv}{dT}\right]\end{aligned}\right\}\tag{13 a}$$

Nach (6) bzw. (7) und (12) folgt:

$$\left.\begin{aligned}c_{p_1}-c_{H_2O}=-\frac{0\cdot239}{10^7}\,\frac{1}{2\cdot55\cdot51}\,\frac{N^{3/2}\varepsilon^3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{1000\,k}}\,(\Sigma\,\nu_i z_i^2)^{3/2}\,\frac{1}{(D\cdot T)^{3/2}}\\ \cdot f(D,T)\,m^{3/2}\ \text{cal (Mol}\ H_2O)^{-1}\,\text{Grad}^{-1},\end{aligned}\right\}\tag{14}$$

$$c_{p_1}-c_{H_2O}=-(\zeta_2-\zeta_2^0)\,\frac{m}{111}\cdot\tag{14 a}$$

Setzt man in (7) die Werte für $\frac{dV_m}{dT}$ und $\frac{d^2V_m}{dm\,dT}$ ein, so folgt:

$$\left.\begin{aligned} c_{p_2} - c^0_{p_2} &= \frac{0{\cdot}239}{10^7}\,\frac{3N^{3/2}\varepsilon^3}{4}\sqrt{\frac{\pi}{1000\,k}}\,(\sum \nu_i z_i^2)^{3/2}\,\frac{1}{(D\cdot T)^{3/2}} \\ &\cdot f(D,T)\sqrt{m}\ \text{cal (Mol Salz)}^{-1}\ \text{Grad}^{-1}, \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$$c_{p_2} - c^0_{p_2} = \frac{3}{2}\,(\zeta_2 - \zeta_2^0). \quad (15\text{a})$$

Die nach (12), (13), (14) und (15) berechneten und die entsprechenden experimentell gefundenen Funktionen von m sind in der Tabelle 8 zusammengestellt[1]).

Tabelle 8. Theoretischer und experimentell bestimmter Anfangsverlauf von Φ_m, $\zeta_2-\zeta_2^0$, $c_{p_1}-c_{H_2O}$ und $c_{p_2}-c^0_{p_2}$.

	Φ_m		20°		
	15°	25°	$\zeta_2-\zeta_2^0$	$c_{p_1}-c_{H_2O}$	$c_{p_2}-c^0_{p_2}$
Theoretische Werte:					
Nach (11) bis (15) . . .	$18\ m^{3/2}$	$22\ m^{3/2}$	$50{\cdot}4\ m^{1/2}$	$-0{\cdot}46\ m^{3/2}$	$76\ m^{1/2}$
Experimentelle Werte:					
$Mg(NO_3)_2$	$16\ m^{3/2}$	$17\ m^{3/2}$	$27{\cdot}4\ m^{1/2}$	$-0{\cdot}25\ m^{3/2}$	$45\ m^{1/2}$
$Sr(NO_3)_2$	$15\ m^{3/2}$	$16\ m^{3/2}$	45[2]) $m^{1/2}$	$-0{\cdot}45\ m^{3/2}$	67[2]) $m^{1/2}$
$Ba(NO_3)_2$	$9\ m^{3/2}$	$14\ m^{3/2}$	$70\ m^{1/2}$	$-0{\cdot}70\ m^{3/2}$	$105\ m^{1/2}$

In bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit zeigen die Φ_m-Werte ähnlich den V_m-Werten schon bei verhältnismässig wenig höheren Konzentrationen starke Abweichungen von der theoretischen Proportionalität mit $m^{3/2}$. Die ζ- und c_p-Werte aber sind in bezug auf diese Proportionalität bis zu wesentlich höheren Konzentrationen im annähernden Einklang mit der Theorie.

Dagegen weisen nicht nur Φ_m, sondern auch $\zeta_2-\zeta_2^0$, $c_{p_1}-c_{H_2O}$ und $c_{p_2}-c^0_{p_2}$ im gesamten Konzentrationsgebiet deutliche individuelle Unterschiede auf, die vielleicht sogar bei Extrapolation bis zu $m=0$ mit der erwähnten Proportionalität bestehen bleiben.

1) M. Randall und F. D. Rossini, (J. Am. chem. Soc. 51, 323. 1929) haben diese Werte, allerdings für 25°, an Salzen gleichen Typs bestimmt und finden für $BaCl_2$ $\frac{dc_{p_2}}{dm^{1/2}}=41$, für K_2SO_4 62 und für Na_2SO_4 76. Randall und Rossini errechnen — unter der Annahme $\frac{dv}{dT}=0$ (Formel [10]) und mit anderen Werten für D, $\frac{dD}{dT}$ (Adams-Kockel) — eine theoretische Neigung von 31 cal Mol^{-1} Grad^{-1}.

2) Sowohl in den Fig. 2 und 3 als auch in Tabelle 8 sind für $\zeta_2-\zeta_2^0$ und $c_{p_2}-c_2^0$ vor allem bei $Sr(NO_3)_2$ Durchschnittsneigungen gewählt worden.

Würde dies den Tatsachen entsprechen, dann hätte man damit die Möglichkeit, gewissermassen das Grenzgesetz in der Nähe von $m=0$ zu prüfen und aus dem Widerspruch zwischen der so gefundenen und der theoretisch nicht zu erklärenden Individualität auf eine grundsätzliche Unzulänglichkeit der Theorie zu schliessen. Eine solche Unzulänglichkeit läge nur dann nicht vor, wenn die Wärmekapazitäten der verschiedenen Salze mit Annäherung an $m=0$ schliesslich doch ihren individuellen Charakter verlören. Vielleicht ist die geringe Abweichung von der strengen $m^{1/2}$- bzw. $m^{3/2}$-Proportionalität ein Hinweis dafür, dass bei noch grösseren Verdünnungen diese Einmündung in die gleiche Grenzkurve doch stattfindet.

F. Zusammenstellung der thermodynamischen Restgrössen $\mathfrak{w}$, $\mathfrak{t}_2$, $T\mathfrak{s}_2$ und $\mathfrak{s}_2$ für die Salze $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ in H_2O bei 15° und 25° C.

In den früheren Arbeiten haben wir uns im wesentlichen auf die rein thermischen Daten, die V_m, Φ_m und die spezifischen Wärmen beschränkt und sie mehrfach unter theoretischen Gesichtspunkten besprochen. In Anbetracht der neuerdings vor allem von SCHOTTKY[1]) hervorgehobenen Bedeutung der thermodynamischen Grundzustände von Mischphasen, die identisch sind mit den von LEWIS[2]) eingeführten Standardzuständen (Aktivität = 1), und der thermodynamischen Resteffekte erscheint es wünschenswert, die vorliegenden Daten der betreffenden Salze zur Auswertung der entsprechenden Restgrössen zu verwenden, und zwar nicht nur von $\mathfrak{w}_1$ und $\mathfrak{w}_2$, sondern auch von $T\mathfrak{s}_2$ und $\mathfrak{s}_2$.

Es handelt sich bei Resteffekten bekanntlich stets um die molaren Arbeitsgrössen $\mathfrak{t}_1$, $\mathfrak{t}_2$, Wärmeeffekte $\mathfrak{w}_1$, $\mathfrak{w}_2$ und Entropieänderungen $\mathfrak{s}_1$, $\mathfrak{s}_2$, die aufgenommen gedacht werden, wenn man vom Grundzustand (Aktivität = 1) in die betreffende reale Konzentration übergeht.

Was zunächst die Restarbeit $\mathfrak{t}$ anbelangt, so steht sie bekanntlich mit der Aktivität im Zusammenhang:

$$\mathfrak{t} = \mu - \mu = \nu R T \ln a. \qquad (16)$$

[1]) W. SCHOTTKY, H. ULICH und C. WAGNER, Thermodynamik, Berlin 1929. H. ULICH, Thermodynamik, Dresden und Leipzig 1930. [2]) G. N. LEWIS, M. RANDALL und O. REDLICH, Thermodynamik, Wien 1927.

Führt man nach $a = f \cdot m$ den Aktivitätskoeffizienten f ein, wobei m in einem temperaturunabhängigen Mass, z. B. Kilogrammmolarität, gemessen wird, dann kann man zerlegen[1]):

$$\mathfrak{k} = \nu R T \ln f_{\pm} + \nu R T \ln m. \tag{17}$$

Davon stellt

$$\mathfrak{k}_{id} = \nu R T \ln m \tag{18}$$

den idealen Anteil von $\mathfrak{k}$ und

$$\mathfrak{k}_r = \mathfrak{k} - \mathfrak{k}_{id} = \nu R T \ln f_{\pm} \tag{19}$$

den realen Anteil der Restarbeit dar, der auf interionische Kraftwirkung oder Dissoziationsarbeit zurückgeführt wird.

Entsprechend folgt für die Restentropien

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s} = s - \boldsymbol{s} &= -\frac{d\mathfrak{k}}{dT} = -\nu R T \frac{d \ln a}{dT} - \nu R \ln a \\ &= -\nu R T \frac{d \ln f_{\pm}}{dT} - \nu R \ln m - \nu R \ln f_{\pm}\,^{2)}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Wiederum kann man $\mathfrak{s}$ in $\mathfrak{s}_{id} + \mathfrak{s}_r$ zerlegen, wobei

$$\mathfrak{s}_{id} = -\nu R \ln m \tag{21}$$

und

$$\mathfrak{s}_r = \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_{id} = -\nu R T \frac{d \ln f_{\pm}}{dT} - \nu R \ln f_{\pm} \tag{22}$$

ist. Der Wert für $\mathfrak{w}_r$ folgt aus obigem wegen $\mathfrak{w}_r = \mathfrak{k}_r + T\mathfrak{s}_r$ zu

$$\mathfrak{w}_r = -\nu R T^2 \frac{d \ln f_{\pm}}{dT}; \quad \mathfrak{w}_{id} = 0. \tag{23}$$

In den Figuren für die $\mathfrak{w}$-, $\mathfrak{k}$-, $T\mathfrak{s}$- und $\mathfrak{s}$-Werte ist als Abszisseneinheit Litermolarität verwendet worden, die in Anbetracht der verhältnismässig geringen Konzentrationen und vor allem wegen der

---

[1]) Die angegebene Einführung des Aktivitätskoeffizienten ist unabhängig davon, ob wirklich alle Abweichungen vom idealen Verhalten auf elektrische Effekte, oder ob nicht ein Teil auf Assoziation zurückzuführen wäre, oder auch auf beide. Wollte man einen solchen Assoziationsgrad wenigstens formal berücksichtigen, dann dürfte man nicht mit den wie oben benutzten Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$ und nicht mit der aus der Bruttokonzentration zu entnehmenden Ionenkonzentration rechnen, sondern man müsste dann eine wahre Dissoziationskonstante und einen entsprechenden, allein auf elektrische Effekte zurückgehenden wahren Aktivitätskoeffizienten einführen. Da wir aber heute über die Grösse dieser wahren Dissoziationskonstante nicht oder jedenfalls nicht genau unterrichtet sind, eine zahlenmässige Auswertung der obigen thermodynamischen Grössen in dieser Hinsicht nicht durchführbar ist, wollen wir es mit der Benutzung des allgemeinen mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$ bewenden lassen.

[2]) Das Glied $\nu R T \frac{d \ln m}{dT}$ fällt wegen der Temperaturunabhängigkeit des gewählten Konzentrationsmasses fort.

sicherlich nicht sehr genauen $\mathfrak{k}$-Werte (siehe unten) mit ausreichender Annäherung für die streng genommen zu wählende temperaturunabhängige (Kilogramm-) Molarität benutzt werden kann.

Um die gesamten, idealen und realen Beträge der $\mathfrak{w}$-, $\mathfrak{k}$-, $T\mathfrak{s}$- und $\mathfrak{s}$-Glieder eines Salzes miteinander zu vergleichen, sind sie in Fig. 4

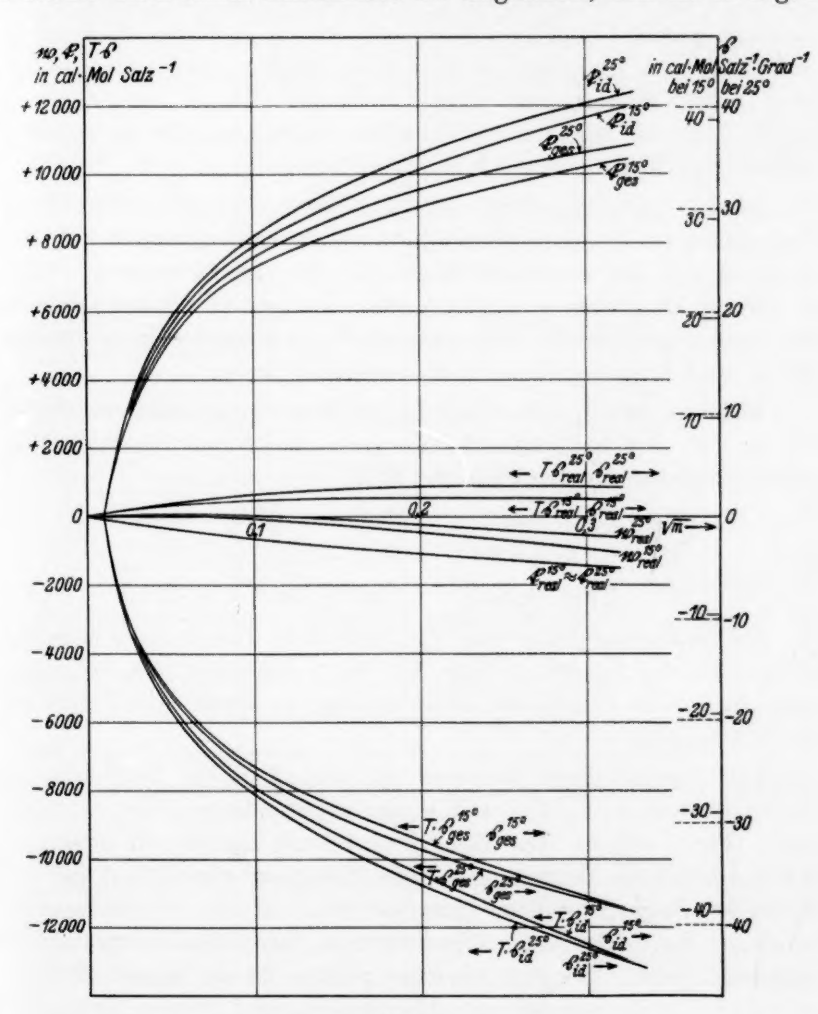


Fig. 4.

Reale Anteile $\mathfrak{w}_r$, $\mathfrak{k}_r$, $\mathfrak{s}_r$, $T\mathfrak{s}_r$, ideale Anteile $\mathfrak{k}_{id}$, $\mathfrak{s}_{id}$, $T\mathfrak{s}_{id}$ und Gesamtwerte $\mathfrak{w}_{ges} = \mathfrak{w}_r$, $\mathfrak{k}_{ges}$, $\mathfrak{s}_{ges}$, $T\mathfrak{s}_{ges}$ der Resteffekte des gelösten Stoffes wässriger $Ba(NO_3)_2$-Lösungen bei 15° und 25° C; ideale und gesamte Werte bezogen auf eine 0'0001 mol. Lösung.

für das Beispiel des $Ba(NO_3)_2$ bei 15° und 25° kurvenmässig dargestellt. Die $\mathfrak{w}_{ges} = \mathfrak{w}_r$-Werte sind aus Tabelle 6 entnommen, die $\mathfrak{t}_r$-Werte aus den Aktivitätskoeffizienten berechnet und die $\mathfrak{s}_r$-Werte nach $\mathfrak{s}_r = \frac{\mathfrak{w} - \mathfrak{t}_r}{T}$ ermittelt worden. Soweit man beurteilen kann, dürften allerdings die experimentellen $\mathfrak{t}_r$-Werte und damit auch die $\mathfrak{s}_r$-Werte nicht die gleiche Genauigkeit aufweisen wie die $\mathfrak{w}$-Werte, doch soll in Anbetracht des Interesses, welches diese Frage verdient, die Auswertung unter Inkaufnahme dieser restlichen Mängel vorgenommen werden. Es ist beabsichtigt, dieselben Gedankengänge in späteren Arbeiten an Hand genaueren Materials fortzusetzen.

Die $\mathfrak{t}_{id}$-, $\mathfrak{t}_{ges}$-, $T\mathfrak{s}_{id}$-, $T\mathfrak{s}_{ges}$-, $\mathfrak{s}_{id}$-, $\mathfrak{s}_{ges}$-Werte sind unter willkürlicher Festsetzung des Nullpunktes in 0·0001 mol. Lösung eingezeichnet[1]), der Massstab auf der rechten Ordinate für die verschiedenen $\mathfrak{s}_2^{15°}$- und $\mathfrak{s}_2^{25°}$-Werte ist jeweils so gewählt, dass man auf der linken Ordinate den zugehörigen latenten Wärmeeffekt $T\mathfrak{s}_2$ in denselben Einheiten wie die $\mathfrak{w}$- und $\mathfrak{t}$-Werte ablesen und vergleichen kann.

Welchen Anteil z. B. $\mathfrak{t}_r$ an $\mathfrak{t}_{ges}$ in dem Konzentrationsintervall 0·1 bis 0·01 mol. hat, erkennt man auch an den nachfolgenden Vergleichsbeispielen für $Ba(NO_3)_2$ für 25°:

$$\mathfrak{t}_{ges}^{0·1} - \mathfrak{t}_{ges}^{0·01} = +3225 \qquad T\mathfrak{s}_{ges}^{0·1} - T\mathfrak{s}_{ges}^{0·01} = -4482$$
$$\mathfrak{t}_{id}^{0·1} - \mathfrak{t}_{id}^{0·01} = +4084 \qquad T\mathfrak{s}_{id}^{0·1} - T\mathfrak{s}_{ges}^{0·01} = -4713$$
$$\mathfrak{t}_{r}^{0·1} - \mathfrak{t}_{r}^{0·01} = -\ 850 \qquad T\mathfrak{s}_{r}^{0·1} - T\mathfrak{s}_{r}^{0·01} = +\ 231.$$

Die realen Anteile $\mathfrak{t}_r$ bzw. $T\mathfrak{s}_r$ können in diesem Falle ungefähr 26 bzw. 5% der gesamten $\mathfrak{t}$- bzw. $T\mathfrak{s}$-Werte darstellen, d. h. behandelt man eine solche Lösung als ideale Lösung, so würde man Fehler bis zu 26% begehen.

Von theoretischem Interesse ist vor allem ein Vergleich der realen Anteile $\mathfrak{w}$, $\mathfrak{t}_r$, $T\mathfrak{s}_r$ und $\mathfrak{s}_r$ der verschiedenen Salze untereinander (Fig. 5 und 6). Bei dieser Besprechung können wir diese auffassen sowohl als Beträge, die beim Übergang von 1 Mol des betreffenden Salzes aus dem Grundzustand in eine reale Lösung beliebiger Konzentration aufgenommen, als auch als solche, die umgekehrt beim Übergang aus einer realen Lösung in den Grundzustand abgegeben werden. Als Grundzustand können wir uns für

---

[1]) Diese scheinbare Willkür ist deshalb unwesentlich, weil die Unterschiede zwischen den idealen und den gesamten Werten unterhalb 0·0001 molar, wie die realen Werte zeigen, hierfür praktisch nicht mehr sehr ins Gewicht fallen.

diese Diskussion unter Vernachlässigung der Konzentrationsverschiedenheit, die in dem idealen Anteil zum Ausdruck kommt, am einfachsten eine unendlich verdünnte Lösung vorstellen.

Bei der Erklärung der Vorzeichen, Grösse, Individualität und Temperaturabhängigkeit dieser realen $\mathfrak{w}_r$-, $\mathfrak{l}_r$-, $T\mathfrak{s}_r$- und $\mathfrak{s}_r$-Werte kann man wohl vier verschiedene Teilvorgänge in Betracht ziehen, die sich gleichzeitig beim Übergang von einer konzentrierteren Lösung in die unendlich verdünnte (Grundzustand) abspielen können.

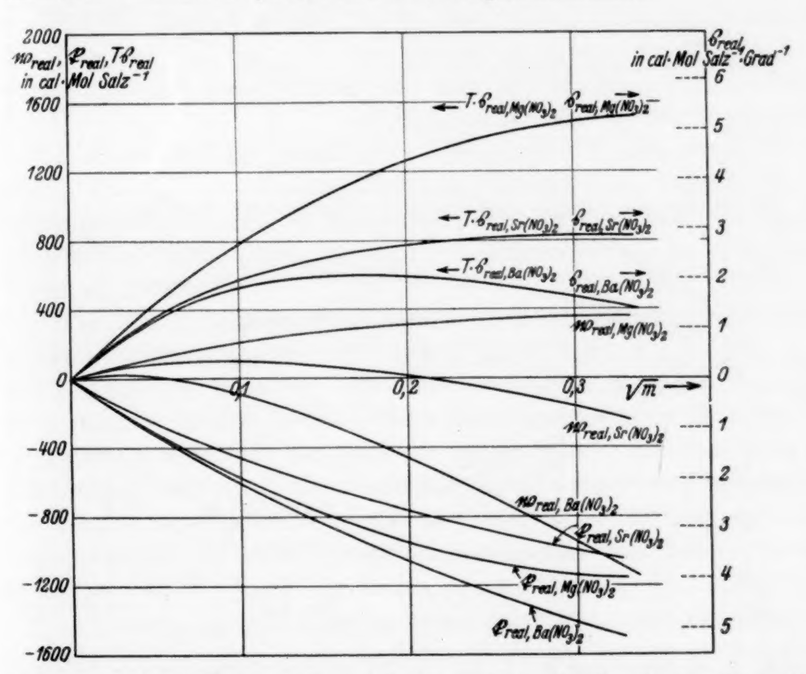


Fig. 5. **Reale Resteffekte $\mathfrak{w}_r$, $\mathfrak{l}_r$, $\mathfrak{s}_r$, $T\mathfrak{s}_r$ des gelösten Stoffes für drei 2-1-wertige Salze in H_2O bei 15° C.**

1a) Das Verschwinden der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen ist einmal, wenn man sich ihre Dehnung im Vakuum vor sich gehend denkt, verbunden mit einem Aufwand von freier Energie und mit einer Zunahme der Realisierungsmöglichkeit, d. h. mit Entropievermehrung, daher mit negativer latenter Wärme.

1b) Als zweiter Haupteffekt bleibt unter der vorausgehenden Annahme übrig eine Zunahme der Solvatation der Ionen. Diese ist sicher verbunden mit einer Abgabe freier Energie, und zwar ist diese bei

Voraussetzung COULOMBscher Anziehungskräfte kleiner $\left(\text{Faktor } \left(1 - \frac{1}{D}\right)\right)$ als der obige Betrag bei der Dehnung der Ionen gegeneinander. Gleichzeitig findet durch Festlegung einer grösseren Anzahl von Wassermolekülen eine Abnahme der Realisierungsmöglichkeit im Wasser und daher eine Abgabe von latenter Wärme statt. Dieser letztere Betrag ist, nach den Versuchen und nach der DEBYE-HÜCKELschen Theorie

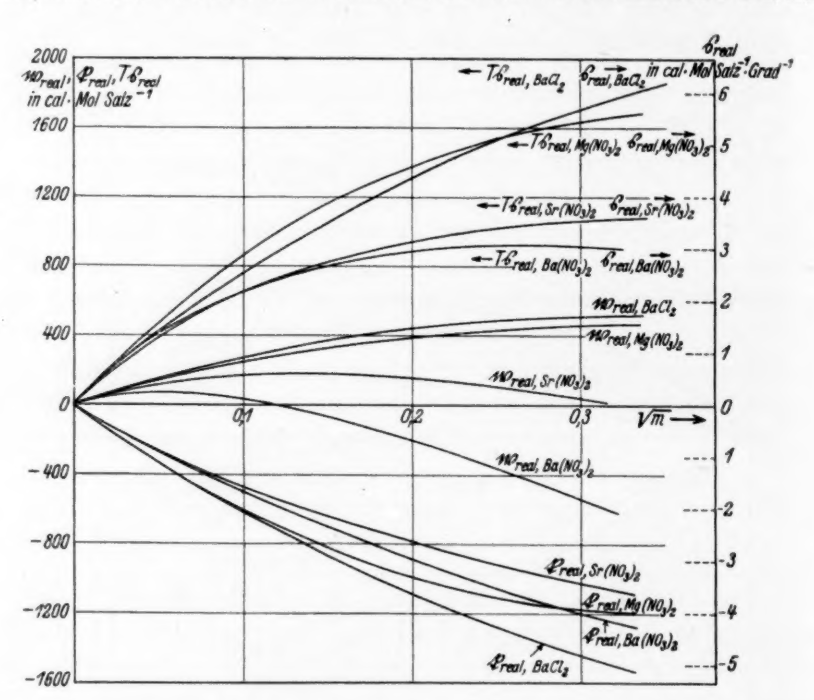


Fig. 6. Reale Resteffekte $\mathfrak{w}_r$, $\mathfrak{l}_r$, $\mathfrak{s}_r$, $T\mathfrak{s}_r$ des gelösten Stoffes für vier 2-1-wertige Salze in H_2O bei 25° C.

zu schliessen, zahlenmässig grösser als die entgegengesetzten entsprechenden Effekte im Ionensystem, bedingt also das + Vorzeichen der gesamten Wärmetönung.

2a) Unter Umständen können in der konzentrierteren Lösung assoziierte Ionen (Moleküle) vorhanden sein, die beim Verdünnen in freie (natürlich hydratisierte) Ionen dissoziieren würden; betrachtet man diesen Vorgang zunächst bei Abwesenheit von Lösungsmittel, so ist er verbunden mit einem Aufwand von freier Energie und mit

einer Zunahme der Realisierungsmöglichkeit, findet also unter Aufnahme von latenter Wärme statt.

2b) Auch hierbei geht, wie bei 1b, eine Zunahme der Solvatation vor sich, welche verbunden ist mit Abgabe von freier Energie und mit einer Abnahme der Realisierungsmöglichkeit, so dass sie also unter Abgabe von latenter Wärme verläuft. Die Vorgänge 2a und 2b zusammengenommen dürften aber im allgemeinen mit einer Aufnahme latenter Wärme verbunden sein.

Alle vier Effekte (1a, 1b, 2a, 2b) zusammen können zur Deutung vor allem der $T\mathfrak{s}_r$- und $\mathfrak{s}_r$-Kurven dienen. In grosser Verdünnung ist bei allen Salzen hauptsächlich der rein interionische Gesamteffekt (1a, 1b) vorhanden, d. h. es wird elektrische freie Verdünnungsarbeit aufgenommen ($\mathfrak{f}_r < 0$). Gleichzeitig wird latente Verdünnungswärme abgegeben ($T\mathfrak{s}_r > 0$), da insgesamt eine Abnahme der Realisierungsmöglichkeit stattfindet. Je höher die Anfangskonzentration ist, desto zahlenmässig grösser sind hiernach im allgemeinen die $\mathfrak{f}_r$- und $T\mathfrak{s}_r$-Werte zu erwarten.

Was die individuellen Unterschiede in den interionischen Effekten anbelangt, so sind die Befunde $\mathfrak{s}_{r,\,Mg(NO_3)_2} > \mathfrak{s}_{r,\,Sr(NO_3)_2} > \mathfrak{s}_{r,\,Ba(NO_3)_2}$ im qualitativen Einklang mit dem Grundgedanken der Debye-Hückelschen Theorie, wonach bei kleinen Ionen ($Mg^{\cdot\cdot} < Sr^{\cdot\cdot} < Ba^{\cdot\cdot}$) ein grösserer Effekt zu erwarten ist, so zu deuten, dass bei kleinen Ionen wegen der vorkommenden kleineren Ionenentfernung in höheren Konzentrationen der Übergang zur unendlichen Verdünnung gewissermassen einem stärkeren Verdünnungsverhältnis entspricht als bei grösseren Ionen. Eine Ausnahme hiervon bildet die Abstufung $\mathfrak{s}_{r,\,Ba(NO_3)_2} > \mathfrak{s}_{r,\,Sr(NO_3)_2}$ bei 25° in niederen Konzentrationen; vielleicht ist aber hierfür eine fehlerhafte, zu grosse Differenz der entsprechenden, nicht sehr sicheren $\mathfrak{f}_r$-Werte verantwortlich zu machen. Die $\mathfrak{f}_r$-Werte zeigen diese Abstufung nicht so eindeutig, also die Verhältnisse liegen offenbar bei den $T\mathfrak{s}_r$- und $\mathfrak{f}_r$-Werten einfacher.

Bei höheren Konzentrationen könnte man die z. B. im Vergleich zu $\mathfrak{s}_{r,\,BaCl_2}$ stärkere Abbiegung der $T\mathfrak{s}_r$- und $\mathfrak{s}_r$-Beträge der Nitrate nach negativen Werten, vor allem bei $Ba(NO_3)_2$, qualitativ auf einen grösseren Assoziationsanteil zurückführen; denn, wie oben unter 2 erläutert, werden dadurch zusätzliche negative latente Wärmeeffekte bedingt sein, denen gegenüber die $\mathfrak{f}_r$-Werte keine so erheblichen Zusatzbeträge erwarten lassen und, wie die Fig. 5 und 6 zeigen, auch tatsächlich nicht aufweisen. Vor allem würde hiermit im Einklang stehen,

dass $\mathfrak{s}_{r,(BaNO_3)_2}$ wesentlich kleiner ist als $\mathfrak{s}_{r,BaCl_2}$. Wollte man diese Lage von $\mathfrak{s}_{r,Ba(NO_3)_2}$ z. B. gegenüber $\mathfrak{s}_{r,Mg(NO_3)_2}$ allein durch einen schwächeren interionischen Effekt auf Grund des grösseren Ionenradius von $Ba^{\cdot\cdot}$ erklären, dann dürfte wohl $\mathfrak{s}_{r,BaCl_2}$ nicht so hoch, nämlich sogar höher als $\mathfrak{s}_{r,Mg(NO_3)_2}$ liegen.

Schliesslich kann man versuchen, die Zunahme der $T\mathfrak{s}_r$- und vor allem der $\mathfrak{s}_r$-Werte mit der Temperatur unter dem Gesichtspunkt der oben unter 1 und 2 besprochenen Möglichkeiten zu deuten. Entweder heisst dies eine Zunahme der positiven interionischen Anteile (1a, 1b) an $\mathfrak{s}_r$ oder eine Abnahme zu negativen Dissoziationsanteilen (2a, 2b). Wollte man den beobachteten positiven Temperaturkoeffizienten allein auf eine geeignete Temperaturveränderlichkeit der erwähnten Abnahme der Realisierungsmöglichkeit in der Hydrathülle (1b) zurückführen, so müsste man annehmen, dass diese Abnahme mit steigender Temperatur in stärkerem Masse stattfindet. Würde man andererseits den Befund allein durch die erwähnte Zunahme der Realisierungsmöglichkeit im reinen Ionensystem (1a) erklären wollen, so würde man hierfür vorauszusetzen haben, dass diese Zunahme bei höherer Temperatur kleiner ist als bei niederer Temperatur. Vielleicht können beide Erklärungsmöglichkeiten gleichzeitig im qualitativen Einklang mit der Grenzgesetzforderung herangezogen werden. Ausserdem erscheint aber bei den Nitraten eine Abnahme des negativen Dissoziationsanteils nicht unwahrscheinlich.

Endlich kann man die bei niederer Temperatur grösseren individuellen Unterschiede in den $\mathfrak{s}_r$-Werten wohl in erster Linie auf einen grösseren Gehalt an undissoziierten Anteilen bei dieser Temperatur zurückführen, wodurch im Sinne von 2 ein stärkerer negativer latenter Anteil durch verbrauchte latente Dissoziationswärmen beim Verdünnen auftritt.

Die vorausgehenden qualitativen Erklärungsversuche können beim heutigen Stand der Theorie der starken Elektrolyte kaum in eine strengere quantitative Form[1]) gebracht werden, so dass wir uns mit den vorstehenden Bemerkungen begnügen möchten. Es ist wohl

[1]) Insbesondere scheint uns die Ansicht (Nernst, Zirkler), dass der interionische Anteil bei allen Salzen gleich gross ist und alle individuellen Anteile bei 1-1-wertigen Salzen mit m proportional ansteigen, mindestens nicht ohne weiteres mit den hiesigen Befunden im Einklang zu sein. Bildet man nämlich die Differenz zwischen den V_m verschiedener Salze, so erhält man Konzentrationsabhängigkeiten, die sicher nicht die der obigen Ansicht entsprechende m-Proportionalität aufweisen.

zu erwarten, dass solche Erörterungen an Hand von $T\mathfrak{s}_r$- und $\mathfrak{s}_r$-Werten, die offenbar grössere Individualität als die $\mathfrak{w}$-Werte aufweisen, erfolgreicher durchführbar sind, wenn ausser den im allgemeinen genaueren Verdünnungswärmen genauere Daten von Aktivitätskoeffizienten und damit von $\mathfrak{f}_r$-Werten als heute zur Verfügung stehen.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, der Münchener Universitätsgesellschaft und der Einhundertjahr-Stiftung der Universität für die Unterstützung der experimentellen Seite dieser Arbeit.

München, Chem. Staatslaborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.
April 1932.

Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn E. Abel.

Von

E. Angelescu und V. D. Popescu.

(Eingegangen am 14. 4. 32.)

Die Verfasser bringen einige Argumente als Stütze ihrer Arbeitshypothese als Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn Prof. E. Abel.

Herr Abel[1]) hat zu unseren Abhandlungen über die Hydrolyse des Jods[2]) und über die Kinetik der jodometrischen Oxydation des Rhodans[3]) einige Bemerkungen gemacht, auf die wir folgendes erwidern wollen:

1. Wir haben aus den Fehlern die bei der Jodtitration durch Thiosulfat in schwach alkalischen Lösungen auftreten, Schlüsse auf die Gleichgewichtskonstante der Jodhydrolyse gezogen. Seine Kritik betont, dass das nicht statthaft sei, weil während des Jodverbrauchs sich das Hydrolysengleichgewicht dauernd verschieben müsse. Wir haben diesen Einwand — S. 306 — ausführlich diskutiert. Der Erfolg unserer Versuche und ihrer Berechnung und insbesondere die Tatsache, dass die Titration einer alkalischen Thiosulfatlösung mit Jod genau zu dem Jodverbrauch führt, der bei Bildung von Tetrathionat zu erwarten ist, zeigt, dass tatsächlich die Geschwindigkeit der Jodhydrolyse den Umsetzungen bei einer raschen Titration gegenüber gering ist. Demgegenüber ist die Geschwindigkeit $J_2 + J' \rightleftarrows J'_3$ natürlich gross und J_2 und J'_3 reagieren in gleicher Weise mit dem Thiosulfat, zu Tetrathionat führend.

Die Fehler der alkalischen Titration zu deuten war der Zweck unserer Arbeit, und die Tatsache, dass die von uns berechnete Konstante

$$\frac{[JOH]\cdot[J']}{[J_2]}$$

tatsächlich im Konzentrationsintervall von $[KJ] = 0{\cdot}16$ bis $0{\cdot}46$ konstant ist, scheint uns eine Stütze für unsere Arbeitshypothese zu sein.

[1]) E. Abel, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 414. 1932. [2]) E. Angelescu und V. D. Popescu, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 304. 1931. [3]) E. Angelescu und V. D. Popescu, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 258. 1931.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir einen Druckfehler berichtigen. S. 305 muss es heissen:

$$x + 2y = T \quad \text{und} \quad x + \frac{y}{4} = T'$$

anstatt

$$x - 2y = T \quad \text{und} \quad x - \frac{y}{4} = T'.$$

2. Bei der jodometrischen Oxydation des Rhodans haben wir den Produkten der Reaktion eine hemmende Wirkung zugeschrieben, um die Abnahme der monomolekularen Konstante zu erklären. Die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{x},$$

die ARRHENIUS in einem analogen Fall mit Erfolg angewandt hat, gab uns gute Resultate. Das x im Nenner ist dabei die Konzentration des gebildeten Jodids, nicht diese plus der des von Anfang an zugesetzten — wie wir in unserer Abhandlung betont haben. Die auch diese (b) berücksichtigende Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{b+x}$$

gibt die Versuche nicht wieder. Bei grossem b die Reaktion nicht, wie sie dann müsste, durch die einfache monomolekulare Gleichung sich darstellen lässt, wie aus den Tabellen 2, 5, 7, 9 gegenüber 12, 13, 14, 15 hervorgeht (das Fallen der monomolekularen Konstanten ist grösser bei doppelten Jodidkonzentrationen).

Mag also unsere Geschwindigkeitsgleichung nur einen empirischen Charakter haben, so lässt sich nicht leugnen, dass sie die Versuchsergebnisse ausgezeichnet wiedergibt. Wir erhalten daher unsere Schlüsse aufrecht.

Bukarest, Institut für Agrikulturchemie der Universität.

Berichtigung zur Arbeit: Die Absorption des Wassers im sichtbaren Spektralgebiet.

Von

B. Lange und C. Schusterius.

(Eingegangen am 31. 5. 32.)

In dieser Zeitschrift[1]) ist auf S. 304, 3. Zeile von oben durch einen Schreibfehler eine Sinnentstellung eingetreten, es muss heissen an Stelle von „Differenz beider Photoströme" Differenz beider Schichtdicken.

Weiterhin gibt die Ordinate in Fig. 1 nicht den molekularen Extinktionskoeffizienten wieder, sondern den bei einheitlichen Flüssigkeiten üblichen Extinktionskoeffizienten α, definiert durch

$$J = J_0 \cdot 10^{-\alpha d}.$$

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **159**, 303. 1932.

(Vorläufige Mitteilung.)

Über die Wirkung der Ultraschallwellen auf thixotrope Gele.

Von

H. Freundlich, F. Rogowski und K. Söllner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 3. 6. 32.)

Es wird das Verhalten von thixotropen Oxydgelen bei ihrer Verflüssigung durch Ultraschallwellen beschrieben.

Vor längerer Zeit haben WOOD und LOOMIS[1]) über die Wirkung von Ultraschallwellen berichtet, die sie nach dem Vorgang von P. LANGEVIN[2]) erzeugt haben. Auf die Bitte des einen von uns (FREUNDLICH) stellte 1928 Professor WOOD einige Versuche mit thixotropen Eisenoxyd- und Aluminiumoxydgelen an[3]); sie wurden, wie erwartet, durch die Ultraschallwellen verflüssigt.

Es schien lohnend, diese Erscheinung weiter zu verfolgen und auch den Einfluss ultraakustischer Schwingungen auf andere kolloide Gebilde zu untersuchen. Wir haben nun eine solche Apparatur zur Erzeugung von Ultraschallwellen aufgestellt, über die wir bald an anderem Orte ausführlich berichten werden.

Das Prinzip der Anordnung ist das folgende: Eine in entsprechender Weise aus einem piezoelektrischen Quarz geschnittene Platte liegt zwischen einer Metallplatte als untere und einem Metallring als obere Elektrode in einem Bade von Transformatorenöl. Die Quarzplatte[4]) wird durch hochfrequenten Wechselstrom, dessen Frequenz mit der mechanischen Eigenschwingung der Platte übereinstimmt, bei Spannungen bis etwa 20000 Volt erregt, d. h. in Schwingung versetzt. Wir arbeiten vorläufig mit einer Frequenz in der Gegend von 300000 in der Sekunde. Die Schwingungsenergie überträgt sich auf das umgebende Ölbad; oberhalb des Quarzes entsteht in dem Öl eine lebhafte Flüssigkeitsbewegung, die bei höheren Spannungen, wie wir sie zu unseren Versuchen verwendet haben, als lebhafte Ölfontäne von mehreren Zentimetern Höhe zu sehen ist. In diese Ölfontäne bringt man die in starkwandigen Reagensgläsern enthaltenen Präparate hinein, wenn man sie der Wirkung der Ultraschallwellen aussetzen will.

---

1) WOOD und LOOMIS, Phil. Mag. (7) 4, 418. 1927.
2) P. LANGEVIN, Sound Transmitters for Under-Water Signalling, British Patent No. 145691 (1921).
3) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie Bd. II, 616. 1932.
4) Für die freundliche Überlassung der Quarze für unsere Versuche möchten wir der Firma Radioaktiengesellschaft D. S. Loewe Berlin-Steglitz, insbesondere Herrn Oberingenieur EBERHARD, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Wir sind bei unseren Versuchen von konzentrierten thixotropen Eisenoxydgallerten ausgegangen, wie sie von Szegvari und Fräulein Schalek und von Freundlich und Mitarbeitern vielfach beschrieben wurden[1]). Derartige Gele haben bekanntlich die Eigenschaft, beim Schütteln flüssig zu werden; bei ruhigem Stehen verfestigen sie sich wieder. Bringt man ein derartiges Gel in das Schallfeld und ist die Einwirkung genügend stark und lang dauernd, so erweist es sich dann als vollständig verflüssigt; lässt man es weiter im Schallfeld, so ist nur ein Zittern der Oberfläche und ein gelegentliches Wegschleudern von Tröpfchen zu bemerken. Unsere Versuche haben nun gezeigt, dass die Erstarrungszeit (E.-Z.) des verflüssigten Gels, die für die Thixotropie massgebliche Grösse, die gleiche ist, ob das Gel durch Schütteln mit der Hand oder durch die Schallstrahlen verflüssigt wird. Der Effekt ist auch weitgehend unabhängig davon, ob die Einwirkung der Schallwellen kürzere oder längere Zeit erfolgt, wenn sie nur zur Verflüssigung überhaupt ausreicht (bei unseren Versuchen etwa 5 Sekunden) bzw. nicht so lange andauert, dass sich das Präparat merklich erwärmt. Das Erwärmen begünstigt nicht etwa das Verflüssigen des Gels, denn beim Eisenoxydgel wächst die Erstarrungszeit mit steigender Temperatur; höhere Temperatur beschleunigt die Gelbildung. Eine Versuchsreihe zeigt Tabelle 1; in dieser wächst der Elektrolytgehalt von Gel 1 bis 8.

Tabelle 1.

Gel Nr.	E.-Z. nach dem Schütteln mit der Hand in Sekunden	E.-Z. nach 10 Sek. Bestrahlung in Sekunden	E.-Z. nach 1 Minute Bestrahlung in Sekunden
1	115	117	115
2	104	105	99
3	92	95	83
4	72	74	63
5	55	59	53
6	39	39	38
7	28	29	28
8	26	27	25

Die Verflüssigung des Gels beginnt an seiner Grenzfläche gegen Luft, so dass bei unseren Versuchen die oberen Anteile des Gels in den Reagensgläsern zuerst verflüssigt wurden. Hierbei bemerkten

[1]) Vgl. z. B. H. Freundlich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2219. 1928; daselbst weitere Literaturangaben.

wir eine Farbänderung des verflüssigten Anteils: Er erscheint dunkler. Diese bis jetzt der Beobachtung entgangene Erscheinung findet man auch bei jeder anderen Art der Verflüssigung eines derartigen Eisenoxydgels. Es steht diese Tatsache in guter Übereinstimmung mit der schon mehrfach dargelegten Auffassung[1]), dass die Thixotropie der Oxydhydratgele ein der Koagulation sehr nahe verwandtes Phänomen ist. So wie die Färbung von Eisenoxydsolen bei der Koagulation von schwarzbraun nach gelbbraun übergeht, zeigen die entsprechenden Gele bei der Verflüssigung, wenn also der Zusammenhang der Teilchen gelockert ist, eine Verfärbung nach schwarzbraun hin; bei erneutem Erstarren, also beim Zusammentreten der Teilchen tritt wieder eine merklich hellere Färbung auf, entsprechend der Trübung bei fortschreitender Koagulation.

Der gleiche Vorgang lässt sich an Aluminiumoxydgallerten beobachten. Diese sind im festen Zustande viel weniger klar als im verflüssigten; sie nehmen nach der Verfestigung wieder ihr altes, merklich trübes Aussehen an.

Wie schon bemerkt, geht die Verflüssigung des Gels wesentlich von der Grenzfläche gegen Luft aus. Sehr gut ist dies zu sehen, wenn man ein zugeschmolzenes Reagensglas, das an seinem einen Ende mit Gel gefüllt ist, mit dem anderen in die Ölfontäne taucht. Das ganze Glas gerät in Schwingungen; an der jetzt freihängenden Oberfläche des Gels beginnt die Verflüssigung, die von der jeweils neu gebildeten Oberfläche aus weitergeht, bis das ganze Gel verflüssigt und herabgeflossen ist.

Besonders anschaulich sind die Versuche mit dem durchsichtigen Aluminiumoxydgel. Hier gelingt es leicht, von zahlreichen Luftbläschen durchsetzte Präparate zu erhalten. Bringt man ein solches für einen Augenblick in das Schallfeld, so bewegen sich die Luftbläschen während des Bestrahlens nach oben; sobald es aufgehört hat, bleiben sie unbeweglich in ihrer neuen Lage stehen. Der untere Teil des Gels ist völlig durchsichtig klar, der obere undurchsichtig weiss von den angehäuften Luftblasen.

Jedes Bläschen hat sich also durch das Gel hindurch einen Weg gebahnt, indem an der Grenzfläche Luftbläschen-Gel eine Verflüssigung eintritt und das Bläschen in der so verflüssigten Umgebung hochsteigt. Hier liegt also offensichtlich ein Mechanismus vor, wie

---

[1]) H. Freundlich und K. Söllner, Koll. Z. 45, 348. 1928.

ihn FREUNDLICH und ABRAMSON[1]) zur Erklärung der kataphoretischen Beweglichkeit von Quarzteilchen in Gelatinegelen angenommen haben. Natürlich gelingt der gleiche Versuch, wenn man eine einzelne Luftblase in ein sonst blasenfreies Gel einführt. In ähnlicher Weise sinkt eine (farbige) Glaskugel unter der Einwirkung der Schallwellen in dem Gel und bleibt stehen, sobald die Bestrahlung aufhört. Ihre Bewegung geht aber langsamer vonstatten als die der Luftblase. Von einer Erklärung dieser auffälligen Erscheinung sei an dieser Stelle abgesehen.

Dass die Wirkung der Schallwellen stets von einer Grenzfläche ausgeht, erkennt man auch aus folgender Erfahrung: quellbare Gele, ihrer Einwirkung in entsprechenden Dispersionsmitteln ausgesetzt, zeigen nicht so sehr eine beschleunigte Quellung, wie eine rasch fortschreitende Peptisation.

Die vorliegende Untersuchung wird fortgeführt und an anderem Orte ausführlich veröffentlicht werden. Ebenso hoffen wir in Kürze auch über die Herstellung von Quecksilberemulsionen, Alkaliorganosolen und Ölemulsionen sowie ihr kolloidchemisches Verhalten zu berichten.

---

[1]) FREUNDLICH und ABRAMSON, Z. physikal. Ch. **128**, 25. 1927 und **131**, 278. 1927.

Bücherschau.

Glastechnische Tabellen, Physikalische und chemische Konstanten der Gläser. Herausgegeben von Prof. Dr. Wilhelm Eitel, Prof. Dr. Marcello Pirani und Prof. Dr. Karl Scheel. Unter Mitwirkung von H. Alterthum (Berlin), Chr. Andresen-Kraft (Berlin), D. Badt (Berlin), E. Berger (Jena), W. E. Flesch (Berlin), M. Fritz-Schmidt (Berlin), H. G. Frühling (Berlin), B. Lange (Berlin-Dahlem), G. Liebmann (Berlin), T. Liepus (Berlin), J. Löffler (Berlin-Dahlem), M. Reger (Berlin), A. Russ (Weisswasser), R. Schmidt (Weisswasser), J. Völker (Berlin-Dahlem), W. Weyl (Berlin-Dahlem). Mit besonderer Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E.V. XI und 714 Seiten. Julius Springer, Berlin 1931. Preis brosch. M. 145.—, geb. M. 149.80.

Die universellen Tabellenwerke wie der Landolt-Börnstein und die International Critical Tables können dem chemisch sehr komplizierten, physikalisch sehr differenzierten Stoff „Glas" nicht gerecht werden. Das Zahlenmaterial ist namentlich nach dem Kriege stark angeschwollen, zum Teil weil unsere ehemaligen Gegner bestrebt waren, ihre eigene Glasindustrie systematischer zu unterbauen und auszubauen, während in Deutschland namentlich die neu gegründete „Deutsche Glastechnische Gesellschaft" zu neuen Forschungen Anregung gab. Die Forderung nach chemisch und physikalisch ganz homogenem Glas, weil nur ein solches einen vollautomatischen Betrieb erlaubt, brachte eine Verfeinerung und Vertiefung der Untersuchungsmethoden mit sich. Systematische Untersuchungen des „Glaszustands" nach Zähigkeit, spezifischer Wärme und anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften kamen hinzu.

All dies verstreute und zum Teil noch nicht veröffentlichte Material ist in gut dreijähriger Arbeit gesammelt und gesichtet worden, und liegt nun in dem $44^1/_2$ Bogen umfassenden Werk vor. Entsprechend der kleineren Auflageziffer ist der Preis pro Bogen merklich höher als beim Landolt-Börnstein. Der Inhalt ist in drei Hauptabschnitte gegliedert:

I. Glasbildende Systeme, 88 Seiten mit etwa 150 Figuren,
II. Physikalisch-chemische Konstanten, 537 Seiten mit über 300 Figuren,
III. Zusammensetzung sämtlicher untersuchter Gläser, 84 Seiten.

Die hier angewandte Systematik ist konsequent durchgeführt. Satzspiegel, Druck, Papier, die hervorragende Schärfe der Figuren entsprechen vollkommen dem Landolt-Börnstein, nur ist noch mehr Gebrauch von graphischen Darstellungen gemacht. Die einzelnen Teile sind von der Redaktion so zusammengeschweisst worden, dass nirgends der Name des verantwortlichen Bearbeiters genannt ist. Der zweite und wichtigste Abschnitt umfasst nicht weniger als 34 einzelne physikalische und chemische Eigenschaften. Im ersten Teil finden sich nicht nur die Gleichgewichte graphisch dargestellt, sondern auch viele Figuren der Kristalle und Kristallite. Auffällig ist es dem Chemiker, dass auch scharf definierte kristallisierte Silicate nicht mit der Bruttoformel, sondern mit den Komponenten gegeben sind (nicht $a\text{-}Ca_2SiO_4$, sondern $a\text{-}2\,CaO.SiO_2$). Dem Referenten sind nur ganz wenige übersehene Arbeiten bekannt.

Das ganze Werk ist ein stolzes Denkmal deutschen Fleisses und übersichtlicher Systematik. *W. A. Roth.*

Repertorium der physikalischen Chemie, von Dr. H. Zeise. In Teubners mathematische Leitfäden, Bd. 32. VI und 207 Seiten, mit 48 Figuren im Text. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1931. Kart. M. 8.—.

In diesem Repertorium ist der Versuch gemacht worden, die Tatsachen und Gesetze der physikalischen Chemie und die Ergebnisse der modernen Atom- und Molekülforschung in knappster Form zur Darstellung zu bringen. Man kann sagen, dass der gewählte Umfang das Minimum bedeutet, auf das man den vorhandenen Stoff zusammendrücken durfte, ohne bereits an Vielseitigkeit einzubüssen. In den ersten 60 Seiten, die der Atomtheorie gewidmet sind, hagelt es Definitionen. Dabei bleibt aber die Tatsache erfreulich, dass die Phänomene, die zu ihrer Aufstellung geführt haben, meist klar hervorgehoben und auch die grundlegenden Experimente erwähnt werden.

Die Einteilung des Stoffs ist folgende:

I. Atome, Moleküle, Spektren, 60 Seiten. — II. Thermodynamik, 48 Seiten. — III. Zustandsgleichungen, flüssige und feste Körper, 20 Seiten. — IV. Reaktionskinetik, 32 Seiten. — V. Gleichgewichte, 24 Seiten. — VI. Photochemie, 6 Seiten. — VII. Osmotische Theorie, 8 Seiten. — VIII. Elektrochemie, 34 Seiten.

In Abschnitt I ist leider an einer für das Verständnis der gesamten radioaktiven Zerfallserscheinungen wichtigen Stelle ein sinnstörender Fehler stehengeblieben (. . . je nachdem, ob ein α-Teilchen oder ein β-Teilchen aus dem Kern des zerfallenden Atoms frei wird. Im ersten Falle vermindert sich das Atomgewicht um 2 (?) Einheiten . . .).

Die Vorzeichengebung bei den thermodynamischen Symbolen schliesst sich dem Brauche der Physiker (Planck, Thermodynamik) an, alle vom System aufgenommenen Energiebeträge positiv zu zählen. Unklar ist die auf S. 80 vorgenommene Betrachtung der Entropieänderungen bei irreversiblen und reversiblen Kreisprozessen. Die Beseitigung dieser und ähnlicher anderer Mängel ist dringend zu fordern, da gerade bei Anfängern, die den thermodynamischen Erörterungen meist noch etwas unsicher gegenüberstehen, heillose Verwirrung angerichtet werden könnte. Allgemein ist über das Buch noch zu sagen, dass es ein ausführliches Sachregister enthält und vor allem auch, dass es in einer guten sprachlichen Form geschrieben ist. *H. Sachse.*

Zentralstelle für kalorimetrische Verbrennungen.

Zahlreichen Anfragen entsprechend stehe ich mit Fräulein Dr. H. Banse und Herrn Dr. G. Becker für Präzisionsbestimmungen von Verbrennungswärmen zur Verfügung (Makro- und Mikrobombe). Halogenhaltige Substanzen sind ausgeschlossen. Das Honorar muss nach der Schwierigkeit der Messung abgestuft werden.

Braunschweig, den 30. 4. 1932. Prof. Dr. *W. A. Roth.*

Autorenregister von Band 160.

Namenverzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, Breslau 16, Borsigstr. 22.